

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-342731

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

C23C 16/30

B32B 9/00

B32B 31/14

(21)Application number : 2002-150757

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD  
TAKAI OSAMU

(22)Date of filing : 24.05.2002

(72)Inventor : TEJIMA KATSUYA  
TAKAI OSAMU  
SUGIMURA HIROYUKI  
INOUE YASUSHI

## (54) LAMINATE AND MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a laminate by which uniform layers having high adhesion to a base material and high gas barrier property can be formed.

SOLUTION: The method for manufacturing the laminate comprises the following steps: a self-assembled monolayer (SAM) forming step in which an SAM is deposited by a CVD method by using, as a raw material for depositing the SAM onto the base material, an SAM-forming material which has at least one adsorbing group for making the base material adsorb the SAM and also at least one orientating group for carrying out monomolecular orientation so that the SAM is formed on the surface of the base material; an orientating- group removing step for removing the orientating group from the deposited SAM; and a silicon oxide film forming step for depositing a silicon oxide film using a vacuum film deposition method onto the SAM from which the orientating group is removed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS****[Claim(s)]**

**[Claim 1]** It has at least one adsorption radical for making a self-organizing monomolecular film stick to said base material as a raw material which forms a self-organizing monomolecular film on a base material. And the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance which has at least one orientation radical which carries out orientation by the single molecule so that a self-organizing monomolecular film may be formed in said base material front face is used. The self-organizing monomolecular-film formation process which forms a self-organizing monomolecular film with a CVD method, The manufacture approach of the layered product characterized by having the orientation radical clearance process of removing said orientation radical from the formed self-organizing monomolecular film, and the oxidation silicon film formation process which uses the vacuum forming-membranes method and forms the oxidation silicon film on the self-organizing monomolecular film from which said orientation radical was removed.

**[Claim 2]** The manufacture approach of the layered product according to claim 1 characterized by said self-organizing monomolecular-film formation process being a process using a heat CVD method.

**[Claim 3]** The manufacture approach of the layered product according to claim 1 or 2 characterized by using the compound shown by the following general formula (1) as a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance in said self-organizing monomolecular-film formation process.

**R1 $\alpha$ XR2 $\beta$  (1)**

(Here, R1 is the alkyl group or aryl group (benzene ring) to carbon numbers 1-30, and that in which a carbon radical has branched chain and a multiple bond selectively is also contained.) Moreover, as an element combined with carbon, halogens, such as a fluorine and chlorine, hydrogen, or nitrogen is contained. Moreover, R2 is a halogen or -OR3 (R3 is the alkyl group of carbon numbers 1-6, an aryl group, or an allyl group.). Here, what carbon has combined with oxygen or not only hydrogen but a halogen or nitrogen is contained. It is the substituent shown. Moreover, X is one element chosen from the group which consists of Si, Ti, aluminum, C, and S. Here,  $\alpha$  and  $\beta$  are one or more, and  $\alpha + \beta$  is 2 to 4.

**[Claim 4]** Octadecyltrimethoxysilane, octadecyl triethoxysilane, Octadecyl trichlorosilane, octyl triethoxysilane, phenyltriethoxysilane, Triethoxysilane, (Trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro octyl) Isobutyl trimethoxysilane, triethoxysilane (heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU), At least one ingredient chosen from the group which consists of dodecyltriethoxysilane and 3-chloropropyltrimetoxysilane The manufacture approach of the layered product according to claim 3 characterized by being used as a self-organizing

monomolecular-film morphogenetic substance in said self-organizing monomolecular-film formation process.

[Claim 5] The manufacture approach of a layered product given in one from claim 1 to which said orientation radical clearance process and said oxidation silicon film formation process are characterized by being simultaneously carried out using a plasma-CVD method to claim 4 of claims.

[Claim 6] The manufacture approach of a layered product given in one from claim 1 characterized by having base material down stream processing which carries out surface treatment of said base material before performing said self-organizing monomolecular-film formation process to claim 5 of claims.

[Claim 7] The manufacture approach of the layered product according to claim 6 characterized by said base material down stream processing being a process using UV processing.

[Claim 8] It has a base material, the improvement layer in adhesion formed in one side or both sides of said base material, and the gas barrier layer which consists of oxidation silicon film formed on said improvement layer in adhesion. Said improvement layer in adhesion has at least one adsorption radical for making a self-organizing monomolecular film stick to said base material. And the layered product characterized by being the layer from which said orientation radical in the self-organizing monomolecular film formed by the single molecule, using the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance which has at least one orientation radical which carries out orientation as a raw material so that a self-organizing monomolecular film might be formed on said base material was removed.

[Claim 9] The layered product according to claim 8 to which said base material is characterized by being an organic material.

[Claim 10] The layered product according to claim 8 or 9 characterized by the thickness of said gas barrier layer being 5nm - 500nm.

[Claim 11] A layered product given in one from claim 8 to which oxygen permeability is characterized by moisture vapor transmission being below 0.5 g/m<sup>2</sup>/day by below 0.5cc[/m ]  
2/day to claim 10 of claims.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the layered product mainly used as a protective layer to oxygen and the steams in a front face, such as wrapping, and a display ingredient, a semiconductor material.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In order to prevent the effect of oxygen, a steam, etc. which mainly become the cause of changing the quality of contents, the film which has gas barrier property is used as wrapping, such as food and drugs, or is used as package ingredients for avoiding that the component currently formed in the liquid crystal display panel, EL display panel, etc. touches and carries out performance degradation to oxygen or a steam, such as an electron device. Moreover, in recent years, the film of the resin which has gas barrier property may be used for the part which used glass etc. conventionally from the reasons of giving flexible nature and shock resistance.

**[0003]** As for the film which has such gas barrier property, it is common to take the configuration which forms a gas barrier layer in the one side or both sides by using plastic film as a base material. The approach of forming the oxidation silicon film (silica film) and the aluminum-oxide film (alumina film), using the dry type forming-membranes methods, such as a plasma-CVD method, as an approach of carrying out dry type membrane formation of the film which has gas barrier property on a macromolecule resin base material is learned (for example, JP,8-176326,A, JP,11-309815,A, JP,2000-6301,A, etc.). Although the gas barrier film concerned is formed by various approaches, such as a CVD method and PVD, especially a plasma-CVD method has the advantage that the oxidation silicon film and the aluminum-oxide film excellent in gas barrier property and flexibility can be formed, without giving a thermal damage to a giant-molecule resin base material.

**[0004]** However, the conventional gas barrier film was still inadequate, when used for the application which does not pass to have the oxygen permeability (OTR) of 2 cc/m<sup>2</sup>/day extent, and the moisture vapor transmission (WVTR) of 2 g/m<sup>2</sup>/day extent, but needs higher gas barrier property.

**[0005]** Moreover, washing of the front face of plastic film was conventionally performed by the oxygen plasma as pretreatment which forms a gas barrier layer. By the front face of plastic film being etched by washing by this oxygen plasma, and forming some irregularity, it was difficult to be unable to use a gas barrier layer as a uniform layer, and to raise adhesion, and it difficult to form the film which has high gas barrier property.

**[0006]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] From the problem mentioned above, adhesion with a base material is high and offer of the manufacture approach of the layered product in which the thing with high gas barrier property for which a uniform layer is formed is possible is desired. [0007]

[A means to solve a technical problem] This invention as a raw material which forms a self-organizing monomolecular film on a base material so that it may indicate to claim 1 It has at least one adsorption radical for making a self-organizing monomolecular film stick to said base material. And the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance which has at least one orientation radical which carries out orientation by the single molecule so that a self-organizing monomolecular film may be formed in said base material front face is used. The self-organizing monomolecular-film formation process which forms a self-organizing monomolecular film with a CVD method, The manufacture approach of the layered product characterized by having the orientation radical removal process of removing said orientation radical from the formed self-organizing monomolecular film, and the oxidation silicon film formation process which uses the vacuum forming-membranes method and forms the oxidation silicon film on the self-organizing monomolecular film from which said orientation radical was removed is offered.

[0008] According to this invention, it is possible by forming a self-organizing monomolecular film with a CVD method on a base material homogeneity and to form a self-organizing monomolecular film in a base material front face densely. Moreover, it becomes possible to raise the adhesion of the oxidation silicon film by using the front face of the above-mentioned self-organizing monomolecular film as an oxide, and performing an oxidation silicon film formation process on the oxide of the above-mentioned self-organizing monomolecular-film front face according to the orientation radical removal process of removing the orientation radical which forms the above-mentioned self-organizing monomolecular film. Moreover, when the above-mentioned oxidation silicon film forms on homogeneity and the above-mentioned self-organizing monomolecular film formed densely, the oxidation silicon film also becomes possible [ homogeneity and forming densely ], and becomes possible [ manufacturing the layered product whose gas barrier property improved ].

[0009] In invention indicated by above-mentioned claim 1, it is desirable that the above-mentioned self-organizing monomolecular-film formation process is a process using a heat CVD method as indicated to claim 2.

[0010] In the above-mentioned self-organizing monomolecular-film formation process, it is because it becomes possible to form the above-mentioned self-organizing monomolecular film in homogeneity more on a base material and becomes possible to make a layered product into what has high gas barrier property by using a heat CVD method.

[0011] In invention indicated by above-mentioned claim 1 or claim 2, it is desirable that the compound shown by the following general formula (1) is used as a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance in said self-organizing monomolecular-film formation process so that it may indicate to claim 3.

[0012]  $R_1\alpha\text{pha}X R_2\text{beta}$  (1)

(Here,  $R_1$  is the alkyl group or aryl group (benzene ring) to carbon numbers 1-30, and that in which a carbon radical has branched chain and a multiple bond partially is also contained.) Moreover, as an element combined with carbon, halogens, such as a fluorine and chlorine, hydrogen, or nitrogen is contained. Moreover,  $R_2$  is a halogen or  $-OR_3$  ( $R_3$  is the alkyl group of carbon numbers 1-6, an aryl group, or an allyl group.). Here, what carbon has combined with

oxygen or not only hydrogen but a halogen or nitrogen is contained. It is the substituent shown. Moreover, X is one element chosen from the group which consists of Si, Ti, aluminum, C, and S. Here, alpha and beta are one or more, and alpha+beta is 2 to 4.

[0013] R1 is the orientation radical which was mentioned above here, and R2 is the adsorption radical which was mentioned above. In this invention, when self-organizing monomolecular-film morphogenetic substances are the above matter, a self-organizing monomolecular film is formed in the above-mentioned base material with a CVD method, and it becomes possible to raise adhesion with the above-mentioned base material. Furthermore, by [ above ] being the matter, it becomes possible to raise adhesion with the oxidation silicon film formed by the orientation radical removal process and the oxidation silicon film formation process of a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance, and it becomes possible to also raise gas barrier property of it.

[0014] Furthermore, it sets to invention indicated by above-mentioned claim 3. So that it may indicate to claim 4 Octadecyltrimethoxysilane, octadecyl triethoxysilane, Octadecyl trichlorosilane, octyl triethoxysilane, phenyltriethoxysilane, Triethoxysilane, (Trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro octyl) Isobutyl trimethoxysilane, triethoxysilane (heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU), It is desirable that at least one ingredient chosen from the group which consists of dodecyltriethoxysilane and 3-chloropropyltrimetoxysilane is used as a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance in said self-organizing monomolecular-film formation process. In this invention, it is because it becomes possible to raise more adhesion with a base material and the oxidation silicon film by using these ingredients as a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance.

[0015] In invention indicated by one from above-mentioned claim 1 to claim 4 of claims, it is desirable that the above-mentioned orientation radical removal process and the above-mentioned oxidation silicon film formation process are performed to coincidence using a plasma-CVD method so that it may indicate to claim 5. By performing the above-mentioned orientation radical removal process and the above-mentioned oxidation silicon film formation process by the plasma-CVD method, it becomes possible to perform removal of the orientation radical of the above-mentioned self-organizing monomolecular film by the plasma, and formation of the oxidation silicon film to coincidence, and is because it is desirable from the field of manufacture effectiveness or cost. Furthermore, it is because possibility of giving a thermal damage to a base material etc. becomes possible [ using a resin film, a resin semi-conductor, etc. as a base material, for example ] from few things by forming the oxidization silicon film by the plasma-CVD method.

[0016] In invention indicated by one from above-mentioned claim 1 to claim 5 of claims, before performing the above-mentioned self-organizing monomolecular-film formation process so that it may indicate to claim 6, you may have base material down stream processing which carries out surface treatment of the above-mentioned base material. By carrying out surface treatment of the above-mentioned base material, it is because it becomes possible to raise adhesion with the self-organizing monomolecular film formed on the above-mentioned base material.

[0017] In invention indicated by above-mentioned claim 6, it is desirable that the above-mentioned base material down stream processing is a process using UV processing so that it may indicate to claim 7. When it carries out by plasma treatment etc. by performing the above-mentioned base material down stream processing by UV processing, it becomes possible not to form the irregularity formed in the front face of the above-mentioned base material, and

to process, and it becomes possible to raise more the adhesion of the self-organizing monomolecular film formed on the above-mentioned base material.

[0018] The improvement layer in adhesion formed in one side or both sides of a base material and said base material so that this invention might be indicated to claim 8, It has the gas barrier layer which consists of oxidation silicon film formed on said improvement layer in adhesion. Said improvement layer in adhesion has at least one adsorption radical for making a self-organizing monomolecular film stick to said base material. And were formed by the single molecule, using the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance which has at least one orientation radical which carries out orientation as a raw material so that a self-organizing monomolecular film might be formed on said base material. The layered product characterized by being the layer from which said orientation radical in a self-organizing monomolecular film was removed is offered.

[0019] According to this invention, it becomes possible by forming the improvement layer in adhesion on a base material to consider as the layer which raised the adhesion of the above-mentioned base material and the oxidation silicon film. Moreover, since the improvement layers in adhesion are the above layers and are homogeneity and a dense layer, it is possible to become possible to use as homogeneity and the dense film the oxidation silicon film formed on it, and to consider as a layered product with high gas barrier property.

[0020] In invention indicated by above-mentioned claim 8, it is desirable that the above-mentioned base material is an organic material so that it may indicate to claim 9. When the above-mentioned base material is an organic material, it is because it becomes possible to use it also, for example for electron devices, such as wrapping and an organic EL device, from it becoming possible to use it also for the purpose for which flexibility is needed.

[0021] In invention indicated by above-mentioned claim 8 or claim 9, it is desirable that the thickness of the above-mentioned gas barrier layer is 5nm - 500nm so that it may indicate to claim 10. It is not desirable from it becoming difficult to give the gas barrier property needed, a crack becoming easy to enter when the thickness of the above-mentioned gas barrier layer is thicker than the above-mentioned range, and curl of a film increasing from it being difficult to form a uniform layer, when the thickness of the above-mentioned gas barrier layer is thinner than the above-mentioned range, etc.

[0022] In invention indicated by one from above-mentioned claim 8 to claim 10 of claims, oxygen permeability is below 0.5 cc/m<sup>2</sup>/day, and it is desirable that moisture vapor transmission is below 0.5 g/m<sup>2</sup>/day so that it may indicate to claim 11. By considering as above-mentioned [ oxygen transmission and moisture vapor transmission ] within the limits, it is because it becomes possible to consider as the layered product which has high gas barrier property.

[0023]

[Embodiment of the Invention] This invention relates to the layered product which has gas barrier property, and its manufacture approach. Hereafter, these are divided and explained.

[0024] A. The manufacture approach of the layered product of manufacture approach this invention of a layered product It has at least one adsorption radical for making a self-organizing monomolecular film stick to said base material as a raw material which forms a self-organizing monomolecular film on a base material. And the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance which has at least one orientation radical which carries out orientation by the single molecule so that a self-organizing monomolecular film may be formed in said base material front face is used. The self-organizing monomolecular-film formation

process which forms a self-organizing monomolecular film with a CVD method, It is characterized by having the orientation radical removal process of removing said orientation radical from the formed self-organizing monomolecular film, and the oxidation silicon film formation process which uses the vacuum forming-membranes method and forms the oxidation silicon film on the self-organizing monomolecular film from which said orientation radical was removed.

[0025] In this invention, it becomes it is possible on a base material front face homogeneity and to form a self-organizing monomolecular film densely, and possible by forming a self-organizing monomolecular film on a base material with a self-organizing monomolecular-film formation process to use as homogeneity and the dense oxidation silicon film the oxidation silicon film formed by forming the oxidation silicon film on this homogeneity and a dense self-organizing monomolecular film. Moreover, it becomes possible to raise the adhesion of a self-organizing monomolecular film and the oxidation silicon film by performing the orientation radical removal process of removing the orientation radical of a self-organizing monomolecular film before the oxidation silicon film formation process which forms the oxidation silicon film on a self-organizing monomolecular film. Hereafter, these manufacture approaches are explained in detail.

[0026] 1. The self-organizing monomolecular-film formation process of self-organizing monomolecular-film formation process this invention is a process which forms a self-organizing monomolecular film with a CVD method on a base material using the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance which has at least one orientation radical which carries out orientation by the single molecule so that it may have at least one adsorption radical for making a self-organizing monomolecular film stick to the above-mentioned base material as a raw material which forms a self-organizing monomolecular film and a self-organizing monomolecular film may be formed in the above-mentioned base material front face. These are divided and explained.

[0027] a. If the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance of self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance this invention is matter which forms a self-organizing monomolecular film, and it is the matter which has at least one orientation radical which carries out orientation by the single molecule as a self-organizing monomolecular film is formed in the base material front face which has and mentions later at least one adsorption radical for making a self-organizing monomolecular film stick to the base material mentioned later, it will not be limited especially.

[0028] Here, a self-organizing monomolecular film is an organic thin film which forms the monomolecular film spontaneously, while organic molecules gather spontaneously and they form a meeting object by the solid-state / liquid or the solid-state / gas interface. As an example, if the substrate made with a certain specific ingredient is exposed to the solution or steam of an organic molecule with high the substrate ingredient and chemical compatibility, an organic molecule will react chemically and adsorb it on a substrate front face. When the organic molecule consists of two PERT of a functional group with high chemical compatibility, and the alkyl group which does not cause a chemical reaction with a substrate at all and a functional group with high compatibility is in the end, a reactant end turns to a substrate side, an alkyl group turns to an outside, and a molecule adsorbs. If alkyl groups gather, since it will become stability as a whole, organic molecules gather spontaneously in process of chemisorption. If a substrate front face is once covered by the organic molecule and a monomolecular film is done from it being required for a chemical reaction to occur between a substrate and an end



functional group, adsorption of a molecule will not take place to adsorption of a molecule after it. Consequently, molecules gather densely and the organic monomolecular film to which the stacking tendency was equal is made. Let such film be a self-organizing monomolecular film in this invention. It divides into each configuration and the above-mentioned self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance is explained.

[0029] (1) The orientation radical in orientation radical this invention means the radical for carrying out orientation of the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance in the state of a single molecule on a base material. When a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance is fixed on a substrate by the adsorption radical mentioned later from this orientation radical being a radical which does not cause a base material and a chemical reaction, an orientation radical is arranged on the surface of a base material. If a majority of these orientation radicals gather on a base material front face, in order for orientation radicals to carry out orientation spontaneously, a molecule becomes possible [ forming the organic monomolecular film to which it gathered densely and the stacking tendency was equal ]. Moreover, on an orientation radical, since this orientation radical is a reactant low radical, since adsorption of other molecules etc. does not take place, a self-organizing monomolecular film will form the film of a single molecule condition.

[0030] In this invention, it is desirable to have at least one orientation radical which the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance mentioned above. It is because it is enabled for an orientation radical to carry out orientation in the state of a single molecule, and to form a self-organizing monomolecular film all over a base material in the front face of a base material by having at least one orientation radical for carrying out orientation on the above-mentioned oxidation silicon film with which a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance serves as a base material.

[0031] As an orientation radical in this invention, it is the alkyl group or aryl group (benzene ring) to carbon numbers 1-30, and that in which a carbon radical has a multiple bond like branched chain or a double bond partially is contained. Moreover, as an element combined with carbon, halogens, such as a fluorine and chlorine, hydrogen, or nitrogen is contained. It is desirable that especially a carbon number is to 3-22. Specifically An octadecyl radical, a nonyl radical, an octenyl group, an octyl radical, A pentafluoro phenylpropyl radical, a pentyl radical, a phenethyl radical, a phenyl group, A propyl group, a tetradecyl radical, a trifluoro propyl group, a nona fluoro hexyl group, An iso octyl radical, an IROBUCHIRU radical, a hexyl group, a hexenyl radical, a TEKISA decyl group, A heptyl radical, a heptadeca fluoro tetrahydro decyl group, a ray KOSHIRU radical, The dodecyl, a dimethoxymethyl radical, a decyl group, an undecyl radical, a tridecyl radical, A pentadecyl group, a hexadecyl radical, a heptadecyl radical, a nona decyl group, A PENTAKONSHIRU radical, the Tori Cong Chill radical, a cyclohexyl radical, a chloropropyl radical, A chlorophenyl radical, a fluoro phenyl group, butyl, and the radical that a part of hydrogen combined with the carbon of these substituents permuted by the halogen are desirable. An octadecyl radical, an octyl radical, a phenyl group, a trideca fluoro tetrahydro octyl radical, an isobutyl radical, a heptadeca fluoro tetrahydro decyl group, the dodecyl, and a chloropropyl radical are desirable especially.

[0032] (2) The adsorption radical in adsorption radical this invention means a radical for a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance to adsorb on a base material. Since this adsorption radical is a functional group with high chemical compatibility, a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance is fixed on a base material by carrying out a chemical bond to the matter which exists on the surface of a base material easily.

Moreover, also when it not only sticks to the matter with which an adsorption radical exists on the surface of a base material when there are two or more adsorption radicals, but association is formed in intermolecular [ adjacent ], the reinforcement of a self-organizing monomolecular film improves from a certain thing.

[0033] In this invention, it is desirable that a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance has at least one adsorption radical. By having such at least one adsorption radical in the molecule which constitutes a self-organizing monomolecular film, the molecule which constitutes a self-organizing monomolecular film is enabled to stick to the surface molecule of the base material mentioned later, and it becomes possible on the whole base material front face homogeneity and to form a self-organizing monomolecular film densely.

[0034] In this invention, it is desirable to have two or more adsorption radicals especially. It not only reacts to it with the radical which exists in a base material front face, but [ since two or more reactant functional groups are in the molecule which constitutes a self-organizing monomolecular film by having at least two adsorption radicals mentioned above, ] intermolecular [ adjacent ] is because it becomes possible to make firmer the formed self-organizing monomolecular film since association may be formed.

[0035] Furthermore, it sets to this invention and this adsorption radical is a halogen or -OR<sub>3</sub> (R<sub>3</sub> is the alkyl group of carbon numbers 1-6, an aryl group, or an allyl group.). Here, what carbon has combined with oxygen or not only hydrogen but a halogen or nitrogen is contained. It is desirable that it is the substituent shown. A methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, a pentoxy radical, a HEKISOKISHI radical, and a phenoxy group (in addition to this, the hydrogen in the above-mentioned adsorption radical also contains the radical permuted with the one or more piece halogen) are desirable, and, specifically, chlorine, a methoxy group, and an ethoxy radical are desirable especially.

[0036] It is because a raw material molecule hydrolyzes in a reactor at the time of membrane formation and becomes possible [ combining with the base material mentioned later ] at it, when membranes are formed from it being the radical which the adsorption radical mentioned above, for example using Heat CVD. It is because this association enables it homogeneity and to form densely all over the base material which mentions a self-organizing monomolecular film later.

[0037] (3) In addition, in this invention, it is desirable that the nucleus which takes the lead exists in a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance. This nucleus exists in the core of the above-mentioned orientation radical and an adsorption radical, and determines the number of the orientation radical of a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance, or adsorption radicals etc.

[0038] In this invention, it is desirable that it is one element chosen from the group which consists of Si, Ti, aluminum, C, and S as this nucleus. In the orientation radical removal process later mentioned when the nucleus of a self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance is the above-mentioned matter, when the orientation radical in a self-organizing monomolecular film mentioned above is removed, the oxide of the above-mentioned nucleus is formed in the front face of a self-organizing monomolecular film. Thereby, when the oxidation silicon film is formed on a self-organizing monomolecular film, it becomes possible to raise adhesion with the oxidation silicon film, and it becomes possible to also raise gas barrier property.

[0039] Since it has so far stated, as for a self-formation monomolecular-film morphogenetic substance, in this invention, it is desirable that it is the compound shown by the following general formula (1).

[0040] R1alphaXR2beta (1)

Here, the orientation radical with above-mentioned R1, the adsorption radical with above-mentioned R2, and X are the matter used as an above-mentioned nucleus. (Here, alpha and beta are one or more, and alpha+beta is 2 to 4.)

[0041] moreover, as a concrete example of the self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance shown above Octadecyltrimethoxysilane, octadecyl triethoxysilane, Octadecyl trichlorosilane, octadecyl methyldiethoxysilane, Octadecyl dimethyl methoxysilane, octadecyl methyl dimethoxysilane, Octadecyl methoxy dichlorosilane, octadecyl methyl dichlorosilane, An octadecyl dimethyl (dimethylamino) silane, octadecyl dimethyl chlorosilicane, Nonyl chlorosilicane, OKUTE nil trichlorosilane, OKUTE nil trimethoxysilane, Octyl methyl dichlorosilane, octyl methyldiethoxysilane, Octyl trichlorosilane, octyl triethoxysilane, octyl trimethoxysilane, Pentafluoro phenylpropyl trichlorosilane, pentafluorophenyl propyltrimethoxysilane, Pentyl triethoxysilane, pentyl trichlorosilane, phenethyl trichlorosilane, Phenethyl trimethoxysilane, phenyl dichlorosilane, phenyl diethoxysilane, Phenylethyl dichlorosilane, phenylmethyldimethoxysilane, Phenyltrimethoxysilane, phenyl trichlorosilane, phenyltriethoxysilane, Propyl triethoxysilane, propyltrimethoxysilane, propyl trichlorosilane, Tetradecyl trichlorosilane, dimethyl (3, 3, and 3-trifluoro propyl) chlorosilicane, Trichlorosilane, trimethoxysilane (3, 3, and 3-trifluoro propyl), (3, 3, and 3-trifluoro propyl) Triethoxysilane, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 and 6, and 6-NONAFURUORO hexyl methyl dichlorosilane, (3, 3, and 3-trifluoro propyl) 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nona fluoro hexyl trichlorosilane, Iso octyl trimethoxysilane, isobutyl methyl dichlorosilane, Isobutyl triethoxysilane, isobutyl trichlorosilane, hexyl trichlorosilane, Hexyl triethoxysilane, hexyl trimethoxysilane, hexenyl trichlorosilane, Hexyl dichlorosilane, hexadecyl trichlorosilane, hexadecyl trimethoxysilane, Hexadecyl triethoxysilane, heptyl trichlorosilane, triethoxysilane (heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU), Trichlorosilane, (Heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU) Methyl dichlorosilane, (Heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU) Dimethyl chlorosilicane, (Heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU) EIKO sill trichlorosilane, dodecyl trimethoxysilane, dodecyltriethoxysilane, Dodecyl trichlorosilane, dodecyl methyl dichlorosilane, dodecyl dimethyl chlorosilicane, Diphenyl diethoxysilane, diphenyl dichlorosilane, diphenyl diethoxysilane, Diphenyldimethoxysilane, dimethoxymethyl - 3, 3, and 3-trifluoro propyl silane, DESHIRU methyl dichlorosilane, decyltrichlorosilane, decyltriethoxysilane, Decyltrimetoxysilane, DESHIRU dimethyl chlorosilicane, cyclohexyl methyltrichlorosilane, Cyclohexyl trichlorosilane, 3-chloropropylmethyldimethoxysilane, It is desirable that they are 3-chloropropyltrimetoxysilane, 3-chloropropyl triethoxysilane, 3-chloropropyl trichlorosilane, chlorophenyl trichlorosilane, butyltrimethoxysilane, and butyl trichlorosilane.

[0042] In this invention especially Octadecyltrimethoxysilane, octadecyl triethoxysilane, Octadecyl trichlorosilane, nonyl chlorosilicane, OKUTE nil trichlorosilane, OKUTE nil trimethoxysilane, octyl trichlorosilane, octyl triethoxysilane, Octyl trimethoxysilane, pentafluoro phenylpropyl trichlorosilane, Pentafluorophenyl propyltrimethoxysilane, pentyl triethoxysilane, Pentyl trichlorosilane, phenethyl trichlorosilane, phenethyl trimethoxysilane, Phenyltrimethoxysilane, phenyl trichlorosilane, phenyltriethoxysilane, Propyl triethoxysilane, propyltrimethoxysilane, propyl trichlorosilane, Tetradecyl trichlorosilane, trichlorosilane (3, 3, and 3-trifluoro propyl), Trimethoxysilane, triethoxysilane (3, 3, and 3-trifluoro propyl), (3, 3, and 3-trifluoro propyl) 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nona fluoro hexyl trichlorosilane, Iso octyl trimethoxysilane, isobutyl triethoxysilane, Isobutyl trichlorosilane, hexyl trichlorosilane, hexyl triethoxysilane, Hexyl trimethoxysilane, hexenyl trichlorosilane, hexadecyl trichlorosilane,

Hexadecyl trimethoxysilane, hexadecyl triethoxysilane, Heptyl trichlorosilane, triethoxysilane (heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU), Trichlorosilane, (Heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU) EIKO sill trichlorosilane, dodecyl trimethoxysilane, dodecyltriethoxysilane, Dodecyl trichlorosilane, dimethoxymethyl - 3, 3, and 3-trifluoro propyl silane, Decyltrichlorosilane, decyltriethoxysilane, decyltrimetoxysilane, DESHIRU dimethyl chlorosilane, cyclohexyl methyltrichlorosilane, Cyclohexyl trichlorosilane, 3-chloropropyltrimetoxysilane, 3-chloropropyl triethoxysilane, 3-chloropropyl trichlorosilane, Chlorophenyl trichlorosilane, butyltrimethoxysilane, and butyl trichlorosilane are desirable. Especially Octadecyltrimethoxysilane, octadecyl triethoxysilane, Octadecyl trichlorosilane, octyl triethoxysilane, phenyltriethoxysilane, Triethoxysilane, (Trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro octyl) Isobutyl trimethoxysilane, triethoxysilane (heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU), dodecyltriethoxysilane, and 3-chloropropyltrimetoxysilane are desirable.

[0043] b. Even if the base materials used for base material this invention are the organic substance, such as resin, you may be inorganic substances, such as glass used for a semi-conductor etc., and they may be transparent according to the application to be used, or may be opaque. However, when application sides, such as a substrate of image display devices, such as an organic EL device, are further taken into consideration, as for a base material, it is desirable a packing material and that it is plastic material and is a transparent film, for example.

[0044] Specifically Polyolefine (PO) resin, such as homopolymers, such as - ethylene, polypropylene, and a butene, a copolymer, or a copolymer, - Amorphous polyolefin resin (APO), such as annular polyolefine, - polyethylene terephthalate (PET), Polyester system resin, such as polyethylene 2 and 6-naphthalate (PEN), - Polyamide system (PA) resin, such as nylon 6, Nylon 12, and copolyamide, Polyvinyl alcohol system resin, such as polyvinyl alcohol (PVA) resin and an ethylene-vinylalcohol copolymer (EVOH), - Polyimide (PI) resin, - polyether imide (PEI) resin, - Poly ape phone (PS) resin, - polyether sulphone (PES) resin, - Polyether ether ketone (PEEK) resin, - polycarbonate (PC) resin, - Polyvinyl butyrate (PVB) resin, - polyarylate (PAR) resin, - An ethylene-4 fluoride ethylene copolymer (ETFE), 3 fluoride-salt-ized ethylene (PFA), A tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (FEP), Fluororesin, such as a vinylidene fluoride (PVDF) and vinyl fluoride (PVF) and perfluoro ethylene-perphloro propylene-perphloro vinyl ether-copolymer (EPA), etc. can be used.

[0045] Moreover, it is also possible to use photo-setting resins, such mixture, etc., such as a resin constituent made to dissolve oligomer, such as a resin constituent which consists of a resin constituent which becomes with the acrylic compound which has a radical reaction nature unsaturated compound besides the resin mentioned above, and the above-mentioned acrylic compound and the mercapto compound which has a thiol group, epoxy acrylate, urethane acrylate, polyester acrylate, and polyether acrylate, in a polyfunctional acrylate monomer. Furthermore, it is also possible to use that to which the laminating of 1 of these resin or the two sorts or more was carried out with means, such as a lamination and coating, as a base material film.

[0046] An unstretched film is sufficient as the base material of this invention using the resin mentioned above, and an oriented film is sufficient as it.

[0047] The base material of this invention can be conventionally manufactured by the well-known general approach. For example, the resin used as an ingredient is fused with an extruder, by extruding by the annular die or the T die and quenching, it is substantially formless and the base material which is not extended [ which has not carried out orientation ] can be

manufactured. Moreover, Nobumoto Nobu material can be manufactured by extending a non-extended base material in the direction of flow (axis of ordinate) of a base material, or the flow direction and the direction of a right angle (axis of abscissa) of a base material by well-known approaches, such as uniaxial stretching, tenter type serial biaxial stretching, tenter type coincidence biaxial stretching, and tubular type coincidence biaxial stretching. The draw magnification in this case is suitably chosen according to the resin used as the raw material of a base material, and although it can carry out things, its two to 10 times are desirable in the direction of an axis of ordinate, and the direction of an axis of abscissa respectively.

[0048] Furthermore, an anchor coat agent layer may be formed in the front face of the base material of this invention for the purpose of improvement in adhesion with a self-organizing monomolecular film. as the anchor coat agent used for this anchor coat agent layer -- polyester resin, isocyanate resin, urethane resin, acrylic resin, ethylene vinyl alcohol resin, vinyl modified resin, an epoxy resin, denaturation styrene resin, denaturation silicon resin, alkyl titanate, etc. -- 1 -- or two or more sorts can be used collectively. A well-known additive can also be conventionally added to these anchor coat agents. And the above-mentioned anchor coat agent can be coated on a base material by well-known approaches, such as a roll coat, a gravure coat, a knife coat, a DIP coat, and a spray coat, and can carry out support coating of a solvent, the diluent, etc. by carrying out desiccation removal. As coverage of the above-mentioned anchor coat agent, 0.1 - 5 g/m<sup>2</sup> (dryness) extent is desirable.

[0049] The long article of a base material which was able to be wound up in the shape of a roll is convenient. Since it changes with applications of the layered product obtained, it cannot generally be \*\*\*\*\*ed, but the thickness of a base material has desirable 3-188 micrometers, when using as a base material general wrapping and for package ingredients.

[0050] Furthermore in this invention, you may have base material down stream processing which carries out surface treatment of the base material. By carrying out surface treatment of the base material, it is because it becomes possible to raise adhesion with the self-organizing monomolecular film formed on a base material. Since the base material of the self-organizing monomolecular film formed on a base material and the adsorption radical to which it sticks are functional groups with high chemistry compatibility which was described in the top, it is desirable that the front face of a base material also has chemistry compatibility. Therefore, surface treatment, such as UV processing which introduces chemistry compatibility on the surface of a base material before a self-organizing monomolecular film formation process, corona treatment, flame treatment, plasma treatment, glow discharge processing, a surface roughening process, and a chemical treatment, may be performed.

[0051] It is desirable that it is the process for which the above-mentioned base material down stream processing used UV processing especially. It becomes possible not to form the irregularity formed when it carries out to the front face of the above-mentioned base material by plasma treatment etc. by performing the above-mentioned base material down stream processing by UV processing, and to process, and it becomes possible to raise more the adhesion of the self-organizing monomolecular film formed on the above-mentioned base material. By forming detailed irregularity in a front face, it is because the property of the gaseous-phase formation film falls and barrier property is influenced.

[0052] c. The self-organizing monomolecular film formation process in CVD method this invention is a process which forms a self-organizing monomolecular film with a CVD method by being made from a self-organizing monomolecular film morphogenetic substance on the base material mentioned above. Although the CVD method used for this invention is not limited

especially if it is an approach generally called a CVD method, in the self-organizing monomolecular-film formation process of this invention, it is desirable to use a heat CVD method. The self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance which serves as a raw material in a heat CVD method and which was mentioned above is evaporated, and an ingredient is sent in so that it may become homogeneity on the base material which carried out heating at high temperature, and it becomes possible from making oxidation, reduction, a permutation, etc. react to form a self-organizing monomolecular film in homogeneity all over the base material mentioned above.

[0053] Although it is better as high if it is below the heat-resistant temperature of the base material mentioned above as desirable membrane formation conditions for the heat CVD method in this invention, it is desirable that it is within the limits of 50 degrees C – 200 degrees C. Moreover, it is desirable from the hydrolysis reaction of the alkoxy group of the above-mentioned self-organizing monomolecular-film morphogenetic substance being promoted more for moisture or oxygen being contained in the system of reaction, and reactivity with a base material becoming high.

[0054] 2. The orientation radical removal process in orientation radical removal process this invention is a process which removes the above-mentioned orientation radical of the self-organizing monomolecular film formed by the self-organizing monomolecular-film formation process mentioned above from on a self-organizing monomolecular film. Especially an approach etc. will not be limited if the orientation radical removal process of this invention can remove the above-mentioned orientation radical from on the above-mentioned self-organizing monomolecular film. As an example which removes an orientation radical, if vacuum-ultraviolet light is irradiated at the above-mentioned self-organizing monomolecular film, the above-mentioned orientation radical is constituted by the organic substance which was mentioned above, C-C association in the above-mentioned orientation radical and C-H coupling will be excited, and a radical will generate it by being cut. This radical reacts further with the atom-like oxygen which the residual oxygen in an ambient atmosphere was excited by vacuum-ultraviolet light, and was generated, and it decomposes, and an organic component serves as water and a carbon dioxide, and is removed.

[0055] Here, since the matter which forms the frame of the above-mentioned self-organizing monomolecular film is silicon which was mentioned above, it serves as an oxide, without being removed by optical exposure. Since the oxidation silicon film is formed by the oxidation silicon film formation process mentioned later on this oxide, adhesion improves, and it becomes possible to manufacture a layered product with high gas barrier property.

[0056] The orientation radical removal process in this invention can be carried out by UV irradiation, a plasma exposure, a radical exposure or the removal processing by ion bombardment (argon etc.), processing according to heat calcination (heating removal) further, etc., and, specifically, it is desirable to carry out to the oxidation silicon film formation process mentioned especially later and coincidence by the plasma-CVD method. In a plasma-CVD method, since it is possible to carry out to the process which removes an orientation radical by the plasma, the oxidation silicon film formation process mentioned later, and coincidence, it is because it is desirable also from the field of manufacture effectiveness or cost.

[0057] 3. The oxidation silicon film formation process in oxidation silicon film formation process this invention is a process which forms the oxidation silicon film by the vacuum forming-membranes method on the self-organizing monomolecular film from which the orientation radical in the above-mentioned self-organizing monomolecular film was removed

according to the orientation radical removal process mentioned above.

[0058] Although it is not especially limited if the vacuum forming-membranes method in this invention may be PVD, or may be a CVD method and it is the forming-membranes method performed in a vacua, it is desirable to form the oxidation silicon film especially by the plasma-CVD method. As mentioned above, it becomes possible to perform to coincidence the orientation radical removal process mentioned above to forming the oxidation silicon film and coincidence in the plasma-CVD method, and it is because it is desirable also from manufacture effectiveness or a cost side. A plasma-CVD method can form a desired ingredient at the low temperature (about -range which is about 10-200 degrees C) which is extent with which a thermal damage does not join giant-molecule resin. Further moreover, with the class and flow rate of material gas, a membrane formation pressure, and injection power There is little possibility of giving a thermal damage to the base material mentioned above from there being an advantage that the membranous class and membranous physical properties which are acquired are controllable. It is because it becomes possible to use the base material of resin with thermal resistance weak as a base material etc. and becomes possible to consider as the layered product which can be used for various applications.

[0059] While supplying the mixed gas of organosilicon compound gas and oxygen gas by the predetermined flow rate in the reaction chamber of plasma-CVD equipment, the power which has the constant frequency in within the limits of microwave in an electrode from direct current power or low frequency is impressed, the plasma is generated, and when oxygen gas reacts also in organosilicon compound gas and the gas which has an oxygen atom, it is desirable in this invention, in the plasma to form the oxidation silicon film on a base material. Especially the type of the plasma-CVD equipment used is not limited, but can use the plasma-CVD equipment of various types. Usually, the equipment which can form the oxidation silicon film continuously and in which continuation membrane formation is possible is used preferably, making it convey, using a long macromolecule resin film as a base material.

[0060] If an example of the desirable membrane formation conditions of the plasma-CVD method in this invention is given, as temperature conditions, it will be within the limits of -20-100 degrees C, and will be dependent on the thermal resistance of a base material, but as membrane formation temperature is high, it is better. As a division ratio of the organosilicon compound gas which is material gas, and the gas containing an oxygen atom, when organosilicon compound gas is set to 1, it is considering as within the limits of 1-10 preferably within the limits of 1-50.

[0061] And the effectiveness is more highly acquired by setting up greatly the injection power per unit area in the plasma generating means of plasma-CVD equipment, or the plasma's shutting up a magnet etc., forming space and raising the reactivity etc.

[0062] In this invention moreover, as organosilicon compound gas, among the above-mentioned material gas A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, methyl trimetoxysilane, Dimethyldimethoxysilane, trimethylmethoxysilane, a tetramethylsilane, Hexa methyl disiloxane, triethylmethoxysilane, triethylethoxysilane, Diethyldiethoxysilane, a triethyl silane, triethoxy fluorosilane, TORIETOKISHI chlorosilicane, triethoxysilane, triethoxysilane (trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro octyl), Trichlorosilane, (Trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro octyl) Methyl dichlorosilane, (Trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro octyl) Dimethyl chlorosilicane, (Trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro octyl) 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl - 1, 3-diethoxy disiloxane, A tetrakis (trimethylsilyl) silane, a tetrakis (dimethyl siloxy) silane, 1, 1, 3, and 3-tetra-isopropyl

disiloxane, 1, 1 and 3, the 3-tetra-isopropyl -1, 3-dichlorodisiloxane, A tetraethyl silane, 1, 1 and 3, 3-tetra-ethoxy -1, 3-dimethyl disiloxane, Tetradecyl trichlorosilane, a tetra--n-butyl silane, tetra--n-butoxysilane, n-propyltrimethoxysilane, propyl triethoxysilane, n-propyl trichlorosilane, Propylmethyl dichlorosilane, n-propyl dimethyl chlorosilane, A phenyl trimethyl silane, phenyltrimethoxysilane, a phenyl trifluoro silane, Phenyltriethoxysilane, phenyl trichlorosilane, phenylsilane, Methyl dichlorosilane, dimethyl (3-phenylpropyl) chlorosilane, (3-phenylpropyl) Phenyl methylsilane, phenylmethyldimethoxysilane, phenylmethyldiethoxysilane, Phenylmethyl dichlorosilane, phenylmethyl chlorosilane, phenylethyl dichlorosilane, Phenyl dimethylsilane, phenyldimethylethoxysilane, phenyl dimethyl chlorosilane, Phenyl diethoxysilane, phenyl dichlorosilane, a phenoxy trimethyl silane, 3-phenoxy propyl trichlorosilane, 3-phenoxy propyl dimethyl chlorosilane, Phenoxy trichlorosilane, pentyl triethoxysilane, pentyl trichlorosilane, Pentamethyldisiloxane, a pentamethyl chloro disilane, a pentafluorophenyl trimethyl silane, Pentafluoro phenylpropyl trichlorosilane, pentafluorophenyl propyl dimethyl KUROROSHISHIRAN, Pentafluorophenyl dimethyl chlorosilane, n-octyl trimethoxysilane, n-octyl triethoxysilane, n-octyl trichlorosilane, n-octyl silane, an octyloxy trimethyl silane, n-octyl methyldiethoxysilane, n-octyl methyl dichlorosilane, n-octyl dimethyl chlorosilane, 7-OKUTE nil trimethoxysilane, 7-OKUTE nil trichlorosilane, 7-OKUTE nil dimethylsilane, 7-OKUTE nil dimethyl chlorosilane, Octamethyl trisiloxane, 1, 1, 3, 3, 5, 5 and 7, a 7-octamethyl tetra-siloxane, Octamethylcyclotetrasiloxane, n-octadecyltrimethoxysilane, n-octadecyl triethoxysilane, n-octadecyl trichlorosilane, n-octadecyl silane, n-octadecyl methyldiethoxysilane, n-octadecyl methyl dichlorosilane, n-octadecyl methoxy dichlorosilane, n-octadecyl dimethylsilane, n-octadecyl dimethyl methoxysilane, n-octadecyl dimethyl chlorosilane, nonyl trichlorosilane, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nona fluoro hexyl trichlorosilane, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-NONAFURUORO hexyl methyl dichlorosilane, A methyl tris (trimethylsiloxy) silane, a methyl tris (methoxyethoxy) silane, Methyl tree n-propoxysilane, a methyl tree n-octyl silane, Methyl triethoxysilane, methyltrichlorosilane, methyl pentyl dichlorosilane, Methyl dimethoxysilane, methyldiethoxysilane, 3-methoxy propyltrimethoxysilane, A methoxymethyl trimethyl silane, iso octyl trimethoxysilane, Iso octyl trichlorosilane, isobutyl trimethoxysilane, isobutyl triethoxysilane, Isobutyl trichlorosilane, isobutyl methyl dimethoxysilane, Isobutyl methyl dichlorosilane, isobutyl dimethyl chlorosilane, 3-hydroxypropyl trimethyl silane, a hydroxymethyl trimethyl silane, Hexyl trimethoxysilane, a hexyl trifluoro silane, n-hexyl triethoxysilane, hexyl trichlorosilane, a hexyl silane, hexyl methyl dichlorosilane, hexyl dichlorosilane, hexa phenyl disiloxane, hexa phenyl A disilane, 1, 1, 3, 3 and 5, 5-hexa methyl trisiloxane, A hexa methyl disilane, hexa methyl cyclotrisiloxane, a hexamethoxy disilane, Hexa ethyl disiloxane, hexa ethyl cyclotrisiloxane, n-hexadecyl trichlorosilane, Hexa chloro disiloxane, a hexa chloro disilane, n-heptyl trichlorosilane, n-heptyl methyl dichlorosilane, 1, 1, 1, 3, 3 and 5, 5-heptamethyl trisiloxane, Propyl triethoxysilane, (3-heptafluoro isopropoxy) Propyl trichlorosilane, (3-heptafluoro isopropoxy) Triethoxysilane, (Heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU) Trichlorosilane, (Heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU) Dimethyl chlorosilane, (Heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro DESHIRU) An ethyl trimethyl silane, ethyltrimethoxysilane, ethyl trichlorosilane, Ethyl methyl dichlorosilane, 2-ECHIRUHEKI siloxy trimethyl silane, Ethyl dimethylsilane, ethyl dimethyl chlorosilane, ethyldichlorosilane, An ethyl bis(trimethylsiloxy) silane, dodecyl trimethoxysilane, Dodecyltriethoxysilane, dodecyl trichlorosilane, dodecyl methyldiethoxysilane, Dodecyl methyl dichlorosilane, dodecyl dimethyl chlorosilane, dodeca methyl pentasiloxane, DOKOSHIRU



methyl dichlorosilane, 1, 3-disilabutane, 1, 3-diphenyl - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 2-diphenyl tetramethyl disilane, diphenyl silane diol, A diphenyl silane, diphenyldimethoxysilane, diphenyl methylsilane, Diphenylmethoxysilane, diphenyl methyl chlorosilicane, A diphenyl difluoro silane, diphenyl diethoxysilane, diphenyl dichlorosilane, Diphenyl chlorosilicane, 1, 3-dioctyl tetramethyl disiloxane, 1, 3-G n-octyl tetra-ethoxy disiloxane, G n-octyl dichlorosilane, 1, 2-dimethyl - A 1, 1, 2, and 2-tetra-phenyl disilane, 1, 3-dimethyltetramethoxydisiloxane, 1, 4-dimethyl disilyl ethane, dimethyl METOKI gardenia fruit chlorosilicane, A dimethylethoxy silane, a dimethyl dipropoxy silane, a dimethyl diphenyl silane, Dimethyl methoxysilane, dimethyl diethoxysilane, dimethyldichlorosilane, Dimethyl chlorosilicane, dimethoxymethyl chlorosilicane, (3 and 3-dimethyl butyl) JIIRO propyl chlorosilicane, diisobutyl dimethoxysilane, G n-hexyl dichlorosilane, Diethylsilane, diethyl methylsilane, a jetty RUJIHE nil silane, Diethyldiethoxysilane, diethyl dichlorosilane, diethoxy dichlorosilane, JISHIKURO pentyl dichlorosilane, dicyclohexyl dichlorosilane, 1, 3-dichloro tetra-phenyl disiloxane, 1, 3-dichloro tetramethyl disiloxane, A dichloro tetramethyl disilane, 1, 7-dichloro octamethyl tetra-JIROKISAN, A trimethyl silane, trichlorosilane (dichloro methyl), (Dichloro methyl) Methyl dichlorosilane, dimethyl (dichloro methyl) chlorosilicane, (Dichloro methyl) Dimethylsilane, 1, 5-dichloro hexa methyl trisiloxane, (Dichloro methyl) (chloro methyl) 1, 2-dichloro ethyl trichlorosilane, 1, and 1-dichloro -3, the 3-dimethyl -1, 3-disilabutane, A G t-butyl silane, G t-butyl methylsilane, G t-butyl methyl chlorosilicane, G t-butyl dichlorosilane, G t-butylchlorosilane, dibenzyl dimethylsilane, JIBENJIROKISHI dichlorosilane, n-decyltriethoxysilane, n-decyltrichlorosilane, n-DESHIRU methyl dichlorosilane, n-DESHIRU dimethyl chlorosilicane, A decamethyl tetra-siloxane, cyclo trimethylene dimethylsilane, Cyclo trimethylene dichlorosilane, cyclo tetramethylen dimethylsilane, Cyclo tetramethylen dichlorosilane, cyclopentyltrimethoxysilane, Cyclopentyl trichlorosilane, cyclo pentamethylene dimethylsilane, Cyclohexyl tri-methoxy silane, cyclohexyl trichlorosilane, Trichlorosilane, cyclohexyl methyl dimethoxysilane, (Cyclohexyl methyl) Cyclohexyl methyl dichlorosilane, cyclohexyl ethyl dimethoxysilane, Cyclohexyl dimethyl chlorosilicane, 3-chloropropyl tris (trimethylsiloxy)-silane, 3-chloropropyl trimethyl silane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-chloropropyl triethoxysilane, 3-chloropropyl trichlorosilane, 3-chloropropyl phenyl dichlorosilane, 3-chloropropylmethyl dimethoxysilane, 3-chloropropyl methyl dichlorosilane, 3-chloropropyl dimethyl methoxysilane, 3-chloropropyl dimethyl chlorosilicane, 3-chloropropyl dibutyl methylsilane, p-chlorophenyl trimethyl silane, chlorophenyl triethoxysilane, Chlorophenyl trichlorosilane, chlorophenyl methyl dichlorosilane, A chloro methyl tris (trimethylsiloxy) silane, a chloro methyl trimethyl silane, Chloro methyl trimethoxysilane, chloro methyl triethoxysilane, Chloro methyltrichlorosilane, phenyltrimethoxysilane (p-chloro methyl), Phenyl trichlorosilane, chloro methyl pentamethyldisiloxane, (p-chloro methyl) Chloro methyl methyl diisopropoxysilane, chloro methyl methyl diethoxysilane, Chloro methyl methyl dichlorosilane, chloro methyl dimethylsilane, a chloro methyl dimethylphenyl silane, chloro methyl dimethyl isopropoxysilane, a chloro methyl dimethylethoxy silane, chloro methyl dimethyl KUROROSHIRA N, a chloro methyl methyl bis(trimethylsiloxy) silane, 2-chloro ethyltriethoxysilane, 2-chloro ethyl trichlorosilane, 1-chloro ethyl trichlorosilane, 2-chloro ethyl silane, 2-chloro ethyl methyl dichlorosilane, 4-chlorobutyl dimethyl chlorosilicane, t-butyl trichlorosilane, n-butyl trichlorosilane, t-buthylphenyl dichlorosilane, p-(t-butyl) phenethyl trichlorosilane, p-(t-butyl) phenethyl dimethyl chlorosilicane, t-butyl methyl dichlorosilane, n-butyl methyl dichlorosilane, t-butyl diphenyl methoxysilane, t-butyl diphenyl chlorosilicane, t-buthyldimethyl chlorosilicane, n-buthyldimethyl chlorosilicane, t-butyl dichlorosilane, a

t-butoxy trimethyl silane, bis(trimethylsilyl) methane, 1, 4-bis(trimethylsilyl) benzene, bis(trimethylsiloxy) methylsilane, 1, 2-bis(trimethylsiloxy) ethane, 1, the 3-screw (trimethylsiloxy) 1, 3-dimethyl disiloxane, A bis(trimethoxysilyl) hexane, a bis(triethoxy silyl) octane, 1, a 9-bis(TORIE ibis gardenia fruit squirrel) nonane, bis(triethoxy silyl) ethane, 1, a 3-bis(trichlorosilyl) propane, a bis(trichlorosilyl) octane, 1, a 9-bis(trichlorosilyl) nonane, 1, 2-bis(trichlorosilyl) ethane, Bis(pentafluorophenyl) dimethylsilane, bis(methyl dichloro silyl) butane, 1, 4-bis(dimethylsilyl) benzene, 1, 3-bis(dichloro methyl) tetramethyl disiloxane, Bis(chloro methyl) dimethylsilane, 1, 2-bis(chloro dimethylsilyl) ethane,

---

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**EFFECT OF THE INVENTION**

---

[Effect of the Invention] According to this invention, it is possible by forming a self-organizing monomolecular film with a CVD method on a base material homogeneity and to form a self-organizing monomolecular film in a base material front face densely. Moreover, it becomes possible to raise the adhesion of the oxidation silicon film by using the front face of the above-mentioned self-organizing monomolecular film as an oxide, and performing an oxidation silicon film formation process on the oxide of the above-mentioned self-organizing monomolecular-film front face according to the orientation radical removal process of removing the orientation radical which forms the above-mentioned self-organizing monomolecular film. Moreover, when the above-mentioned oxidation silicon film forms on homogeneity and the above-mentioned self-organizing monomolecular film formed densely, the oxidation silicon film also becomes possible [ homogeneity and forming densely ], and becomes possible [ manufacturing the layered product whose gas barrier property improved ].

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-342731

(P2003-342731A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003. 12. 3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\* (参考)

C 2 3 C 16/30

C 2 3 C 16/30

4 F 1 0 0

B 3 2 B 9/00

B 3 2 B 9/00

A 4 K 0 3 0

Z

31/14

31/14

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-150757 (P2002-150757)

(22) 出願日 平成14年5月24日 (2002. 5. 24)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(71) 出願人 596102171

高井 治

愛知県名古屋市千種区鹿子殿16-4-35

(72) 発明者 手嶋 勝弥

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100101203

弁理士 山下 昭彦 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、基材との密着性が高く、ガスバリア性の高い、均一な層を形成することが可能な積層体の製造方法を提供することを主目的とする。

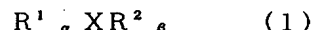
【解決手段】 本発明は、基材上に、自己組織化単分子膜を形成する原料として、前記基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ前記基材表面に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向させる配向基を少なくとも一つ有する自己組織化単分子膜形成物質を用いて、CVD法により自己組織化単分子膜を形成する自己組織化単分子膜形成工程と、形成された自己組織化単分子膜から前記配向基を除去する配向基除去工程と、前記配向基を除去した自己組織化単分子膜上に真空成膜法を用いて酸化珪素膜を形成する酸化珪素膜形成工程とを有することを特徴とする積層体の製造方法を提供することにより上記目的を達成するものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、自己組織化単分子膜を形成する原料として、前記基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ前記基材表面に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向させる配向基を少なくとも一つ有する自己組織化単分子膜形成物質を用いて、CVD法により自己組織化単分子膜を形成する自己組織化単分子膜形成工程と、形成された自己組織化単分子膜から前記配向基を除去する配向基除去工程と、前記配向基を除去した自己組織化単分子膜上に真空成膜法を用いて酸化珪素膜を形成する酸化珪素膜形成工程とを有することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項2】 前記自己組織化単分子膜形成工程が、熱CVD法を用いた工程であることを特徴とする請求項1に記載の積層体の製造方法。

【請求項3】 下記的一般式(1)で示される化合物が、前記自己組織化単分子膜形成工程における自己組織化単分子膜形成物質として用いられることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の積層体の製造方法。



(ここで、 $R^1$  は、炭素数1～30までのアルキル基あるいはアリール基(ベンゼン環)であり、炭素基は部分的に分岐鎖や多重結合を有するものも含まれる。また、炭素に結合する元素としてはフッ素や塩素等のハロゲン、水素あるいは窒素等も含まれる。また、 $R^2$  は、ハロゲン、または $-OR^3$  ( $R^3$  は、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、またはアリル基である。ここで、炭素が酸素や水素だけでなく、ハロゲンや窒素と結合しているものも含まれる。)で示される置換基である。また、 $X$ は、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $Al$ 、 $C$ および $S$ からなる群から選択される一つの元素である。ここで、 $\alpha$ および $\beta$ は1以上であり、 $\alpha + \beta$ は2から4である。)

【請求項4】 オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、(トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、および3-クロロプロピルトリメトキシシランからなる群から選択される少なくとも一つの材料が、前記自己組織化単分子膜形成工程における自己組織化単分子膜形成物質として用いられることを特徴とする請求項3に記載の積層体の製造方法。

【請求項5】 前記配向基除去工程および前記酸化珪素膜形成工程が、プラズマCVD法を用いて同時に行われることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載の積層体の製造方法。

【請求項6】 前記自己組織化単分子膜形成工程を行う前に、前記基材を表面処理する基材処理工程を有することを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載の積層体の製造方法。

【請求項7】 前記基材処理工程がUV処理を用いた工程であることを特徴とする請求項6に記載の積層体の製造方法。

【請求項8】 基材と、前記基材の片面または両面に形成された密着性向上層と、前記密着性向上層上に形成された酸化珪素膜からなるガスバリア層とを有し、前記密着性向上層は前記基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ前記基材上に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向させる配向基を少なくとも一つ有する自己組織化単分子膜形成物質を原料として用いて形成された、自己組織化単分子膜における前記配向基が除去された層であることを特徴とする積層体。

【請求項9】 前記基材が、有機材料であることを特徴とする請求項8に記載の積層体。

20 【請求項10】 前記ガスバリア層の厚さが5nm～500nmであることを特徴とする請求項8または請求項9に記載の積層体。

【請求項11】 酸素透過率が $0.5cc/m^2/day$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5g/m^2/day$ 以下であることを特徴とする請求項8から請求項10までのいずれかの請求項に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【発明の属する技術分野】本発明は、包装材料やディスプレイ材料、半導体材料等の表面における酸素や水蒸気に対する保護層として主に用いられる積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】ガスバリア性を有する膜は、主に、内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられ、液晶表示パネルやEL表示パネル等に形成されている素子が、酸素や水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるための、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられている。また、近年においては、従来ガラス等を用いていた部分にフレキシブル性や耐衝撃性を持たせる等の理由から、ガスバリア性を有する樹脂性のフィルムが用いられる場合もある。

40 【0003】このようなガスバリア性を有するフィルムは、プラスチックフィルムを基材として、その片面または両面にガスバリア層を形成する構成をとるのが一般的である。ガスバリア性を有する膜を高分子樹脂基材上に乾式成膜する方法として、プラズマCVD法等の乾式成膜法を用いて酸化珪素膜(シリカ膜)や酸化アルミニウム膜(アルミナ膜)を形成する方法が知られている(例えば、特開平8-176326号公報、特開平11-3

09815号公報、特開2000-6301号公報等)。当該ガスバリアフィルムは、CVD法およびPV D法等の様々な方法で形成されているが、特に、プラズマCVD法は、高分子樹脂基材に熱的ダメージを与えることなく、ガスバリア性と屈曲性に優れた酸化珪素膜や酸化アルミニウム膜を形成できるという利点がある。

【0004】しかしながら、従来のガスバリアフィルムは、 $2\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の酸素透過率(OTR)や、 $2\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の水蒸気透過率(WVTR)を有するにすぎず、より高いガスバリア性を必要とする用途に使用される場合には、未だ不十分なものであった。

【0005】また、従来はガスバリア層を形成する前処理として、プラスチックフィルムの表面の洗浄は酸素プラズマにより行われていた。この酸素プラズマによる洗浄により、プラスチックフィルムの表面がエッチングされ、若干の凹凸を形成することにより、ガスバリア層を均一な層とすることができず、また密着性を向上させることが困難であり、高いガスバリア性を有する膜を形成することが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述した問題から、基材との密着性が高く、ガスバリア性の高い、均一な層を形成することが可能な積層体の製造方法の提供が望まれている。

【0007】

【課題が解決するための手段】本発明は、請求項1に記載するように、基材上に、自己組織化単分子膜を形成する原料として、前記基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ前記基材表面に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向させる配向基を少なくとも一つ有する自己組織化単分子膜形成物質を用いて、CVD法により自己組織化単分子膜を形成する自己組織化単分子膜形成工程と、形成された自己組織化単分子膜から前記配向基を除去する配向基除去工程と、前記配向基を除去した自己組織化単分子膜上に真空成膜法を用いて酸化珪素膜を形成する酸化珪素膜形成工程とを有することを特徴とする積層体の製造方法を提供する。

【0008】本発明によれば、基材上にCVD法によって自己組織化単分子膜を形成することにより、基材表面に均一かつ密に自己組織化単分子膜を形成することが可能である。また、上記自己組織化単分子膜を形成している配向基を除去する配向基除去工程により、上記自己組織化単分子膜の表面を酸化物とし、上記自己組織化単分子膜表面の酸化物上に酸化珪素膜形成工程を行うことにより、酸化珪素膜の密着性を向上させることが可能となる。また、均一かつ密に形成された上記自己組織化単分子膜上に上記酸化珪素膜が形成することにより、酸化珪素膜も均一かつ密に形成することが可能となり、ガスバ

リア性が向上した積層体を製造することが可能となる。

【0009】上記請求項1に記載された発明においては、請求項2に記載するように上記自己組織化単分子膜形成工程が、熱CVD法を用いた工程であることが好ましい。

【0010】上記自己組織化単分子膜形成工程において、熱CVD法を用いることにより、基材上に、より均一に上記自己組織化単分子膜を形成することが可能となり、積層体をガスバリア性の高いものとすることが可能となるからである。

【0011】上記請求項1または請求項2に記載された発明においては、請求項3に記載するように、下記の一般式(1)で示される化合物が、前記自己組織化単分子膜形成工程における自己組織化単分子膜形成物質として用いられることが好ましい。

【0012】 $\text{R}^1\text{。XR}^2\text{。}$  (1)

(ここで、 $\text{R}^1$ は、炭素数1~30までのアルキル基あるいはアリール基(ベンゼン環)であり、炭素基は部分的に分岐鎖や多重結合を有するものも含まれる。また、炭素に結合する元素としてはフッ素や塩素等のハロゲン、水素あるいは窒素等も含まれる。また、 $\text{R}^2$ は、ハロゲン、または $-\text{OR}^3$ ( $\text{R}^3$ は、炭素数1~6のアルキル基、アリール基、またはアリル基である。ここで、炭素が酸素や水素だけでなく、ハロゲンや窒素と結合しているものも含まれる。)で示される置換基である。また、Xは、Si、Ti、Al、CおよびSからなる群から選択される一つの元素である。ここで、 $\alpha$ および $\beta$ は1以上であり、 $\alpha+\beta$ は2から4である。)

【0013】ここで、 $\text{R}^1$ は上述したような配向基であり、 $\text{R}^2$ は上述したような吸着基である。本発明において、自己組織化単分子膜形成物質が上記のような物質であることにより、上記基材にCVD法により自己組織化単分子膜を形成し、上記基材との密着性を向上させることが可能となる。さらに、自己組織化単分子膜形成物質が上記のような物質であることにより、配向基除去工程および酸化珪素膜形成工程により形成された酸化珪素膜との密着性を向上させることが可能となり、ガスバリア性も向上させることが可能となる。

【0014】さらに、上記請求項3に記載された発明においては、請求項4に記載するように、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、(トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、および3-クロロプロビルトリメトキシシランからなる群から選択される少なくとも一つの材料が、前記自己組織化単分子膜形成工程における自己組織化単分子膜

形成物質として用いられることが好ましい。本発明においては、これらの材料を自己組織化単分子膜形成物質とすることにより、基材および酸化珪素膜との密着性をより向上させることが可能となるからである。

【0015】上記請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項5に記載するように、上記配向基除去工程および上記酸化珪素膜形成工程が、プラズマCVD法を用いて同時に行われることが好ましい。上記配向基除去工程および上記酸化珪素膜形成工程をプラズマCVD法により行うことにより、プラズマによる上記自己組織化単分子膜の配向基の除去と、酸化珪素膜の形成とを同時に行うことが可能となり、製造効率やコストの面から好ましいからである。さらに、酸化珪素膜の形成をプラズマCVD法により行うことにより、基材等に熱的ダメージを与える可能性が少ないことから、例えば樹脂性のフィルムや半導体等を基材として用いることが可能となるからである。

【0016】上記請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項6に記載するように、上記自己組織化単分子膜形成工程を行う前に、上記基材を表面処理する基材処理工程を有してもよい。上記基材を表面処理することにより、上記基材上に形成する自己組織化単分子膜との密着性を向上させることが可能となるからである。

【0017】上記請求項6に記載された発明においては、請求項7に記載するように、上記基材処理工程がUV処理を用いた工程であることが好ましい。上記基材処理工程をUV処理により行うことにより、例えばプラズマ処理等で行った場合に上記基材の表面に形成される凹凸等を形成することがなく処理することが可能となり、上記基材上に形成した自己組織化単分子膜の密着性をより向上させることが可能となる。

【0018】本発明は、請求項8に記載するように、基材と、前記基材の片面または両面に形成された密着性向上層と、前記密着性向上層上に形成された酸化珪素膜からなるガスバリア層とを有し、前記密着性向上層は前記基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ前記基材上に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向させる配向基を少なくとも一つ有する自己組織化単分子膜形成物質を原料として用いて形成された、自己組織化単分子膜における前記配向基が除去された層であることを特徴とする積層体を提供する。

【0019】本発明によれば、基材上に密着性向上層を形成することにより、上記基材と酸化珪素膜の密着性を向上させた層とすることが可能となる。また、密着性向上層が、上記のような層であり、均一かつ密な層であることから、その上に形成された酸化珪素膜を均一かつ密な膜とすることが可能となり、ガスバリア性の高い積層体とすることが可能である。

【0020】上記請求項8に記載された発明においては、請求項9に記載するように、上記基材が、有機材料であることが好ましい。上記基材が有機材料であることにより、柔軟性が必要とされる目的にも使用することが可能となることから、例えば包装材料や有機EL素子等の電子デバイスにも使用することが可能となるからである。

【0021】上記請求項8または請求項9に記載された発明においては、請求項10に記載するように、上記ガスバリア層の厚さが5nm～500nmであることが好ましい。上記ガスバリア層の厚さが上記範囲より薄い場合には、均一な層を形成することが困難であることから、必要とされるガスバリア性を付与することが困難となり、上記ガスバリア層の厚さが上記範囲より厚い場合には、クラックが入りやすくなり、またフィルムのカールが増大すること等から、好ましくない。

【0022】上記請求項8から請求項10までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項11に記載するように、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。酸素透過率および水蒸気透過率を上記範囲内とすることにより、高いガスバリア性を有する積層体とすることが可能となるからである。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明は、ガスバリア性を有する積層体およびその製造方法に関するものである。以下、これらについてわけて説明する。

【0024】A. 積層体の製造方法

本発明の積層体の製造方法は、基材上に、自己組織化単分子膜を形成する原料として、前記基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ前記基材表面に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向させる配向基を少なくとも一つ有する自己組織化単分子膜形成物質を用いて、CVD法により自己組織化単分子膜を形成する自己組織化単分子膜形成工程と、形成された自己組織化単分子膜から前記配向基を除去する配向基除去工程と、前記配向基を除去した自己組織化単分子膜上に真空成膜法を用いて酸化珪素膜を形成する酸化珪素膜形成工程とを有することを特徴とするものである。

【0025】本発明においては、自己組織化単分子膜形成工程によって、基材上に自己組織化単分子膜を形成することにより、基材表面に自己組織化単分子膜を均一かつ密に形成することが可能であり、この均一かつ密な自己組織化単分子膜上に酸化珪素膜を形成することにより、形成した酸化珪素膜を均一かつ密な酸化珪素膜とすることが可能となる。また、自己組織化単分子膜上に酸化珪素膜を形成する酸化珪素膜形成工程の前に、自己組織化単分子膜の配向基を除去する配向基除去工程を行うことにより、自己組織化単分子膜と酸化珪素膜の密着性

10

20

30

40

50

を向上させることが可能となるのである。以下、これらの製造方法について詳しく説明する。

#### 【0026】1. 自己組織化単分子膜形成工程

本発明の自己組織化単分子膜形成工程は、基材上に、自己組織化単分子膜を形成する原料として、上記基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ上記基材表面に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向する配向基を少なくとも一つ有する自己組織化単分子膜形成物質を用いて、CVD法により自己組織化単分子膜を形成する工程である。これらについてわけて説明する。

#### 【0027】a. 自己組織化単分子膜形成物質

本発明の自己組織化単分子膜形成物質とは、自己組織化単分子膜を形成する物質であり、後述する基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ後述する基材表面に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向させる配向基を少なくとも一つ有する物質であれば、特に限定されるものではない。

【0028】ここで、自己組織化単分子膜とは、固体／液体もしくは固体／気体界面で、有機分子同士が自発的に集合し集合体を形成しながら自発的に単分子膜を形作っていく有機薄膜である。例として、ある特定の材料でできた基板を、その基板材料と化学的親和性の高い有機分子の溶液または蒸気にさらすと、有機分子は基板表面で化学反応し吸着する。その有機分子が、化学的親和性の高い官能基と、基板との化学反応を全く起こさないアルキル基との2つのパートからなり、親和性の高い官能基がその末端にある場合、分子は反応性末端が基板側を向き、アルキル基が外側を向いて吸着する。アルキル基同士が集合すると、全体として安定になるため、化学吸着の過程で有機分子同士は自発的に集合する。分子の吸着には、基板と末端官能基との間で化学反応が起こることが必要であることから、いったん基板表面に有機分子でおおわれ単分子膜ができあがると、それ以降は分子の吸着は起こらない。その結果、分子が密に集合し、配向性のそろった有機単分子膜ができる。このような膜を本発明においては、自己組織化単分子膜とするのである。上記の自己組織化単分子膜形成物質についてそれぞれの構成にわけて説明する。

#### 【0029】(1) 配向基

本発明における配向基とは、自己組織化単分子膜形成物質を基材上に、単分子状態で配向させるための基のことをいう。この配向基が基材と化学反応をおこさない基であることから、後述する吸着基によって自己組織化単分子膜形成物質が基板上に固定された場合、配向基は基材の表面に配置される。この配向基が多数基材表面に集合すると、配向基同士が自発的に配向するため、分子が密に集合し配向性のそろった有機単分子膜を形成することが可能となる。また、この配向基が反応性の低い基であ

るために、配向基上には他の分子の吸着等が起こらないことから、自己組織化単分子膜は単分子状態の膜を形成することとなる。

【0030】本発明においては、自己組織化単分子膜形成物質が、上述した配向基を少なくとも一つ有することが好ましい。自己組織化単分子膜形成物質が、基材となる上記酸化珪素膜上に配向するための配向基を少なくとも一つ有することによって、基材の表面において配向基が単分子状態で配向し、自己組織化単分子膜を基材の全面に形成することが可能となるからである。

【0031】本発明における配向基として、炭素数1～30までのアルキル基あるいはアリール基（ベンゼン環）であり、炭素基は部分的に分岐鎖や二重結合のような多重結合のあるもの等が含まれる。また、炭素に結合する元素としてはフッ素や塩素等のハロゲン、水素あるいは窒素等も含まれる。特に炭素数が3～22までであることが好ましい。具体的には、オクタデシル基、ノニル基、オクテニル基、オクチル基、ペンタフルオロフェニルプロピル基、ベンチル基、フェネチル基、フェニル基、プロピル基、テトラデシル基、トリフルオロプロピル基、ノナフルオロヘキシル基、イソオクチル基、イロブチル基、ヘキシル基、ヘキセニル基、デキサデシル基、ヘプチル基、ヘプタデカフルオロテトラヒドロデシル基、エイコシル基、ドデシル基、ジメトキシメチル基、デシル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ノナデシル基、ペンタコンシル基、トリコンチル基、シクロヘキシル基、クロロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、ブチル基、およびこれらの置換基の炭素に結合した水素が一部ハロゲンに置換した基が好ましく、中でもオクタデシル基、オクチル基、フェニル基、トリデカフルオロテトラヒドロオクチル基、イソブチル基、ヘプタデカフルオロテトラヒドロデシル基、ドデシル基、クロロプロピル基が好ましい。

#### 【0032】(2) 吸着基

本発明における吸着基とは、自己組織化単分子膜形成物質が、基材上に吸着するための基のことをいう。この吸着基は、化学的親和性の高い官能基であるため、基材の表面に存在する物質と容易に化学結合をすることにより、自己組織化単分子膜形成物質が、基材上に固定されるのである。また、吸着基が複数ある場合においては、吸着基が基材の表面に存在する物質に吸着するだけでなく、隣り合う分子間同士においても結合が形成される場合もあることから、自己組織化単分子膜の強度が向上する。

【0033】本発明においては、自己組織化単分子膜形成物質が、吸着基を少なくとも一つ有することが好ましい。自己組織化単分子膜を構成する分子に、このような吸着基を少なくとも一つ有することによって、後述する基材の表面分子に自己組織化単分子膜を構成する分子が



吸着することが可能となり、基材表面全体に均一かつ密に自己組織化単分子膜を形成することが可能となるのである。

【0034】本発明においては、中でも吸着基を二つ以上有することが好ましい。自己組織化単分子膜を構成する分子に、上述した吸着基を少なくとも二つ有することによって、反応性官能基が複数あるため、基材表面に存在する基と反応するだけでなく、隣り合う分子間同士でも結合が形成される可能性があるため、形成された自己組織化単分子膜をより強固なものとするのが可能となるからである。

【0035】さらに本発明においては、この吸着基がハロゲン、または $-OR^3$  ( $R^3$  は、炭素数1~6のアルキル基、アリール基、またはアシル基である。ここで、炭素が酸素や水素だけでなく、ハロゲンや窒素と結合しているものも含まれる。)で示される置換基であることが好ましい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基およびフェノキシ基(その他上記の吸着基中の水素が1個以上ハロゲンで置換された基も含む)が好ましく、中でも塩素、メトキシ基およびエトキシ基が好ましい。

【0036】吸着基が上述したような基であることから、例えば熱CVDを用いて成膜した場合、成膜時に原料分子が反応器中で加水分解し、後述する基材と結合することが可能となるからである。この結合により、自己組織化単分子膜を、後述する基材の全面に均一かつ密に形成することが可能となるからである。

【0037】(3)その他

本発明において、自己組織化単分子膜形成物質には、中心となる核が存在することが好ましい。この核は、上記の配向基と吸着基の中心に存在し、自己組織化単分子膜形成物質の配向基や吸着基の数等を決定する。

【0038】本発明においては、この核としてSi、Ti、Al、CおよびSからなる群から選択される一つの元素であることが好ましい。自己組織化単分子膜形成物質の核が上記物質であることにより、後述する配向基除去工程において、自己組織化単分子膜における上述した配向基が除去された場合、自己組織化単分子膜の表面に、上記の核の酸化物が形成される。これにより、自己組織化単分子膜上に酸化珪素膜を形成した際に、酸化珪素膜との密着性を向上させることが可能となり、ガスバリア性も向上させることが可能となるのである。

【0039】これまで述べてきた理由から、本発明においては、自己形成単分子膜形成物質は、下記的一般式(1)で示される化合物であることが好ましい。

【0040】 $R^1 \cdot X R^2$  (1)

ここで、 $R^1$  は上述の配向基、 $R^2$  は上述の吸着基、Xは上述の核となる物質である。(ここで、 $\alpha$ および $\beta$ は1以上であり、 $\alpha + \beta$ は2から4である。)

【0041】また、上記に示した自己組織化単分子膜形

成物質の具体的な例として、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクタデシルメチルジエトキシシラン、オクタデシルジメチルメトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメトキシジクロロシラン、オクタデシルメチルジクロロシラン、オクタデシルジメチル(ジメチルアミノ)シラン、オクタデシルジメチルクロロシラン、ノニルクロロシラン、オクテニルトリクロロシラン、オクテニルトリメトキシシラン、オクチルメチルジクロロシラン、オクチルメチルジエトキシシラン、オクチルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリクロロシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、ベンチルトリエトキシシラン、ベンチルトリクロロシラン、フェネチルトリクロロシラン、フェネチルトリメトキシシラン、フェニルジクロロシラン、フェニルジエトキシシラン、フェニルエチルジクロロシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、テトラデシルトリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメチルクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)リエトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、イソブチルメチルジクロロシラン、イソブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリクロロシラン、ヘキシルジクロロシラン、ヘキサデシルトリクロロシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルリエトキシシラン、ヘプチルトリクロロシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)リエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリクロロシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)メチルジクロロシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)ジメチルクロロシラン、エイコシルトリクロロシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルリエトキシシラン、ドデシルトリクロロシラン、ドデシルメチルジクロロシラン、ドデシルジメチルクロロシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメトキシメチル-3, 3,

3-トリフルオロプロピルシラン、デシルメチルジクロロシラン、デシルトリクロロシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルジメチルクロロシラン、シクロヘキシルメチルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリクロロシランであることが好ましい。

【0042】本発明においては、中でもオクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリクロロシラン、ノニルクロロシラン、オクテニルトリクロロシラン、オクテニルトリメトキシシラン、オクチルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリクロロシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ペンチルトリクロロシラン、フェネチルトリクロロシラン、フェネチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、テトラデシルトリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリエトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリクロロシラン、ヘキサデシルトリクロロシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘブチルトリクロロシラン、(ヘブタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン、(ヘブタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリクロロシラン、エイコシルトリクロロシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリクロロシラン、ジメトキシメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラン、デシルトリクロロシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルジメチルクロロシラン、シクロヘキシルメチルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリクロロシランが好ましく、特にオクタデシルトリメトキシシラン、オクタ

デシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、(トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、(ヘブタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【0043】b. 基材

10 本発明に用いられる基材は、樹脂等の有機物であっても、半導体等に使用されるガラス等の無機物であってもよく、また用いる用途に応じて透明なものであっても不透明なものであってもよい。しかしながら、例えば包装材料、さらには有機EL素子等の画像表示装置の基板などの用途面を考慮すると、基材はプラスチック材料であり、かつ透明なフィルムであることが好ましい。

【0044】具体的には、

- ・エチレン、ポリプロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体または共重合体等のポリオレフィン (P
- 20 O) 樹脂、
- ・環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂 (APO)、
- ・ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレン2, 6-ナフタレート (PEN) 等のポリエステル系樹脂、
- ・ナイロン6、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド系 (PA) 樹脂、ポリビニルアルコール (PV
- 30 A) 樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) 等のポリビニルアルコール系樹脂、
- ・ポリイミド (PI) 樹脂、
- ・ポリエーテルイミド (PEI) 樹脂、
- ・ポリサルホン (PS) 樹脂、
- ・ポリエーテルサルホン (PES) 樹脂、
- ・ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 樹脂、
- ・ポリカーボネート (PC) 樹脂、
- ・ポリビニルブチラート (PVB) 樹脂、
- ・ポリアリレート (PAR) 樹脂、
- ・エチレン-四フッ化エチレン共重合体 (ETFE)、三フッ化塩化エチレン (PFA)、四フッ化エチレン-
- 40 ーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (FEP)、フッ化ビニリデン (PVDF)、フッ化ビニル (PVF)、パーフルオロエチレン-パーフロロビニルエーテル-共重合体 (EPA) 等のフッ素系樹脂、
- 等を用いることができる。

【0045】また、上記に挙げた樹脂以外にも、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリル系化合物によりなる樹脂組成物や、上記アクリル系化合物とチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステル

アクリレート、ポリエーテルアクリレート等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等の光硬化性樹脂およびこれらの混合物等を用いることも可能である。さらに、これらの樹脂の1または2種以上をラミネート、コーティング等の手段によって積層させたものを基材フィルムとして用いることも可能である。

【0046】上記に挙げた樹脂等を用いた本発明の基材は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

【0047】本発明の基材は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイやTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2〜10倍が好ましい。

【0048】さらに、本発明の基材の表面には、自己組織化単分子膜との密着性の向上を目的としてアンカーコート剤層を形成してもよい。このアンカーコート剤層に用いられるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、1または2種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりアンカーコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、0.1〜5 g/m<sup>2</sup>（乾燥状態）程度が好ましい。

【0049】基材は、ロール状に巻き上げられた長尺品が便利である。基材の厚さは、得られる積層体の用途によって異なるので一概には規定できないが、一般的な包装材料やパッケージ材料用の基材として用いる場合には、3〜188 μmが好ましい。

【0050】さらに本発明においては、基材を表面処理する基材処理工程を有してもよい。基材を表面処理することにより、基材上に形成する自己組織化単分子膜との密着性を向上させることが可能となるからである。基材上に形成する自己組織化単分子膜の基材と吸着する吸着基は、上で述べたような化学親和性の高い官能基である

ことから、基材の表面も化学親和性を持つことが好ましい。そのため、自己組織化単分子膜形成工程前に基材の表面に化学親和性を導入する、UV処理、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理等の表面処理を行ってもよい。

【0051】中でも上記基材処理工程がUV処理を用いた工程であることが好ましい。上記基材処理工程をUV処理により行うことにより、上記基材の表面に例えばプラズマ処理等で行った場合に形成される凹凸等を形成することがなく処理することが可能となり、上記基材上に形成した自己組織化単分子膜の密着性をより向上させることが可能となる。表面に微細な凹凸が形成されることにより、気相形成膜の特性が低下し、バリア性に影響するからである。

【0052】c. CVD法

本発明における自己組織化単分子膜形成工程は、上述した基材上に自己組織化単分子膜形成物質を材料として、CVD法により自己組織化単分子膜を形成する工程である。本発明に用いられるCVD法は、一般的にCVD法と称される方法であれば特に限定されるものではないが、本発明の自己組織化単分子膜形成工程においては、熱CVD法を用いることが好ましい。熱CVD法においては、原料となる上述した自己組織化単分子膜形成物質を気化し、高温加熱した基材上に均一になるように材料を送り込み、酸化、還元、置換等の反応を行わせることから、上述した基材の全面に均一に自己組織化単分子膜を形成することが可能となる。

【0053】本発明における熱CVD法の好ましい成膜条件としては、上述した基材の耐熱温度以下であれば、高ければ高いほどよいが、50℃〜200℃の範囲内であることが好ましい。また、反応系中に水分、あるいは酸素が含まれることが、上記自己組織化単分子膜形成物質のアルコキシ基の加水分解反応がより促進され、基材との反応性が高くなることから好ましい。

【0054】2. 配向基除去工程

本発明における配向基除去工程とは、上述した自己組織化単分子膜形成工程により形成された自己組織化単分子膜の上記配向基を自己組織化単分子膜上から除去する工程である。本発明の配向基除去工程は、上記自己組織化単分子膜上から上記配向基を除去することが可能であれば、方法等は特に限定されるものではない。配向基を除去する例として、上記自己組織化単分子膜に真空紫外光を照射すると、上記配向基は上述したような有機物等により構成されており、上記配向基中のC-C結合やC-H結合が励起され、切断されることによりラジカルが生成する。このラジカルはさらに、雰囲気中の残留酸素が真空紫外光によって励起されて発生した原子状酸素と反応し、有機成分は分解し、水や二酸化炭素となって除去される。

【0055】ここで、上記自己組織化単分子膜の骨格を

形成する物質は上述したような珪素等であることから、光照射によって除去されずに酸化物となる。この酸化物上に、後述する酸化珪素膜形成工程により酸化珪素膜が形成されることから密着性が向上し、ガスバリア性の高い積層体を製造することが可能となるのである。

【0056】本発明における配向基除去工程は、具体的には、UV照射、プラズマ照射、ラジカル照射、もしくはイオンボンバードメント（アルゴン等）による除去処理、さらには熱カルシネーション（加熱除去）による処理等により行うことが可能であり、特に後述する酸化珪素膜形成工程と同時に、プラズマCVD法により行うことが好ましい。プラズマCVD法においては、プラズマにより配向基を除去する工程と、後述する酸化珪素膜形成工程と同時に行うことが可能であることから、製造効率やコストの面からも好ましいからである。

### 【0057】3. 酸化珪素膜形成工程

本発明における酸化珪素膜形成工程は、上述した配向基除去工程により、上記自己組織化単分子膜における配向基を除去した自己組織化単分子膜上に真空成膜法により酸化珪素膜を形成する工程である。

【0058】本発明における真空成膜法とは、PVD法であっても、CVD法であってもよく、真空状態において行う成膜法であれば、特に限定されるものではないが、特にプラズマCVD法により酸化珪素膜を形成することが好ましい。上述したようにプラズマCVD法においては、酸化珪素膜を形成するのと同時に、上述した配向基除去工程を同時に行うことが可能となり、製造効率やコスト面からも好ましいからである。また、プラズマCVD法は、高分子樹脂に熱的ダメージが加わらない程度の低温（およそ $-10\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲）で所望の材料を成膜でき、さらに原料ガスの種類・流量、成膜圧力、投入電力によって、得られる膜の種類や物性を制御できるという利点があることから、上述した基材等に熱的ダメージを与える可能性が少なく、基材として例えば熱的耐性の弱い樹脂性の基材等を使用することが可能となり、種々の用途に使用できる積層体とすることが可能となるからである。

【0059】本発明においては、プラズマCVD装置の反応室内に、有機珪素化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを所定の流量で供給すると共に、電極に直流電力または低周波からマイクロ波の範囲内での一定周波数を持つ電力を印加してプラズマを発生させ、そのプラズマ中で有機珪素化合物ガスと、酸素原子を有するガス、中でも酸素ガスとが反応することによって基材上に酸化珪素膜を形成することが好ましい。使用されるプラズマCVD装置のタイプは特に限定されず、種々のタイプのプラズマCVD装置を用いることができる。通常は、長尺の高分子樹脂フィルムを基材として用い、それを搬送させながら連続的に酸化珪素膜を形成することができる連続成膜可能な装置が好ましく用いられる。

【0060】本発明におけるプラズマCVD法の好ましい成膜条件の一例を挙げると、温度条件としては、 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、基材の耐熱性に依存するが、成膜温度は高ければ高いほどよい。原料ガスである有機珪素化合物ガスと酸素原子を含むガスとの分圧比としては、有機珪素化合物ガスを1とした場合に、1～50の範囲内、好ましくは1～10の範囲内とすることである。

【0061】そして、プラズマCVD装置のプラズマ発生手段における単位面積当たりの投入電力を大きく設定したり、マグネット等プラズマの閉じ込め空間を形成しその反応性を高めること等により、その効果がより高く得られる。

【0062】また、本発明においては、上記原料ガスの内、有機珪素化合物ガスとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、テトラメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリエチルシラン、トリエトキシフルオロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリエトキシシラン、（トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル）トリエトキシシラン、（トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル）トリクロロシラン、（トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル）メチルジクロロシラン、（トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル）ジメチルクロロシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジエトキシジシロキサン、テトラキス（トリメチルシリル）シラン、テトラキス（ジメチルシロキシ）シラン、1, 1, 3, 3-テトライソプロピルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトライソプロピル-1, 3-ジクロロジシロキサン、テトラエチルシラン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、テトラデシルトリクロロシラン、テトラ-n-ブチルシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリクロロシラン、プロピルメチルジクロロシラン、n-プロピルジメチルクロロシラン、フェニルトリメチルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリフルオロシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルシラン、（3-フェニルプロピル）メチルジクロロシラン、（3-フェニルプロピル）ジメチルクロロシラン、フェニルメチルシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルクロロシラン、フェニルエチルジクロロシラン、フェニルジメチルシラ

ン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェニルジエトキシシラン、フェニルジクロロシラン、フェノキシトリメチルシラン、3-フェノキシプロピルトリクロロシラン、3-フェノキシプロピルジメチルクロロシラン、フェノキシトリクロロシラン、ベンチルトリエトキシシラン、ベンチルトリクロロシラン、ペンタメチルジシロキサン、ペンタメチルクロロジシラン、ペンタフルオロフェニルトリメチルシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリクロロシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルジメチルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルクロロシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリクロロシラン、n-オクチルシラン、オクチロキシトリメチルシラン、n-オクチルメチルジエトキシシラン、n-オクチルメチルジクロロシラン、n-オクチルジメチルクロロシラン、7-オクテニルトリメトキシシラン、7-オクテニルトリクロロシラン、7-オクテニルジメチルシラン、7-オクテニルジメチルクロロシラン、オクタメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリクロロシラン、n-オクタデシルシラン、n-オクタデシルメチルジエトキシシラン、n-オクタデシルメチルジクロロシラン、n-オクタデシルジメチルシラン、n-オクタデシルジメチルメトキシシラン、n-オクタデシルジメチルクロロシラン、ノニルトリクロロシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、メチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーn-オクチルシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルベンチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、3-メトキシプロピルトリメトキシシラン、メトキシメチルトリメチルシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリクロロシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリクロロシラン、イソブチルメチルジメトキシシラン、イソブチルメチルジクロロシラン、イソブチルジメチルクロロシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメチルシラン、ヒドロキシメチルトリメチルシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリフルオロシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルシラン、ヘキシルメチルジクロロシラン、ヘキシルジクロロシラン、ヘキサフェニルジシロキサン、ヘキサフェニル

ジシラン、1, -1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、ヘキサメチルジシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、n-ヘキサデシルトリクロロシラン、ヘキサクロロジシロキサン、ヘキサクロロジシラン、n-ヘプチルトリクロロシラン、n-ヘプチルメチルジクロロシラン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、(3-ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリエトキシシラン、(3-ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリクロロシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリクロロシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)ジメチルクロロシラン、エチルトリメチルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルメチルジクロロシラン、2-エチルヘキシロキシトリメチルシラン、エチルジメチルシラン、エチルジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、エチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリクロロシラン、ドデシルメチルジエトキシシラン、ドデシルメチルジクロロシラン、ドデシルジメチルクロロシラン、ドデカメチルベンタシロキサン、ドコシルメチルジクロロシラン、1, 3-ジシラブタン、1, 3-ジフェニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 2-ジフェニルテトラメチルジシラン、ジフェニルシランジオール、ジフェニルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルメチルシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジフェニルジフルオロシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、1, 3-ジオクチルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジ-n-オクチルテトラエトキシジシロキサン、ジ-n-オクチルジクロロシラン、1, 2-ジメチル-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 3-ジメチルテトラメトキシジシロキサン、1, 4-ジメチルジシリルエタン、ジメチルメトキシシクロロシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジフェニルシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、(3, 3-ジメチルブチル)ジメチルクロロシラン、ジメトキシメチルクロロシラン、ジイロプロピルクロロシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジクロロシラン、ジエチルシラン、ジエチルメチルシラン、ジエチルジヘニルシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジシクロベンチルジクロロシラン、ジシクロヘキシルジクロロシラン、1, 3-ジクロロテトラフェニルジシロキ

サン、1, 3-ジクロロテトラメチルジシロキサン、ジクロロテトラメチルジシラン、1, 7-ジクロロオクタメチルテトラジロキサン、(ジクロロメチル)トリメチルシラン、(ジクロロメチル)トリクロロシラン、(ジクロロメチル)メチルジクロロシラン、(ジクロロメチル)ジメチルクロロシラン、(ジクロロメチル)(クロロメチル)ジメチルシラン、1, 5-ジクロロヘキサメチルトリシロキサン、1, 2-ジクロロエチルトリクロロシラン、1, 1-ジクロロ-3, 3-ジメチル-1, 3-ジシラブタン、ジ-*t*-ブチルシラン、ジ-*t*-ブチルメチルシラン、ジ-*t*-ブチルメチルクロロシラン、ジ-*t*-ブチルジクロロシラン、ジ-*t*-ブチルクロロシラン、ジベンジルジメチルシラン、ジベンジロキシジクロロシラン、*n*-デシルトリエトキシシラン、*n*-デシルトリクロロシラン、*n*-デシルメチルジクロロシラン、*n*-デシルジメチルクロロシラン、デカメチルテトラシロキサン、シクロトリメチレンジメチルシラン、シクロトリメチレンジクロロシラン、シクロテトラメチレンジメチルシラン、シクロテトラメチレンジクロロシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリクロロシラン、シクロペンタメチレンジメチルシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、(シクロヘキシルメチル)トリクロロシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、3-クロロプロピルトリメチルシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、3-クロロプロピルフェニルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルジメチルメトキシシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルジブチルメチルシラン、*p*-クロロフェニルトリメチルシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、クロロフェニルメチルジクロロシラン、クロロメチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリクロロシラン、(*p*-クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン、(*p*-クロロメチル)フェニルトリクロロシラン、クロロメチルペンタメチルジシロキサン、クロロメチルメチルジイソプロポキシシラン、クロロメチルメチルジエトキシシラン、クロロメチルメチルジクロロシラン、クロロメチルジメチルシラン、クロロメチルジメチルフェニルシラン、クロロメチルジメチルイソプロポキシシラン、クロロメチルジメチルエトキシシラン、クロロメチルジメチルクロロシラ

ン、クロロメチルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリクロロシラン、1-クロロエチルトリクロロシラン、2-クロロエチルシラン、2-クロロエチルメチルジクロロシラン、4-クロロブチルジメチルクロロシラン、*t*-ブチルトリクロロシラン、*n*-ブチルトリクロロシラン、*t*-ブチルフェニルジクロロシラン、*p*-(*t*-ブチル)フェネチルトリクロロシラン、*p*-(*t*-ブチル)フェネチルジメチルクロロシラン、*t*-ブチルメチルジクロロシラン、*n*-ブチルメチルジクロロシラン、*t*-ブチルジフェニルメトキシシラン、*t*-ブチルジフェニルクロロシラン、*t*-ブチルジメチルクロロシラン、*n*-ブチルジメチルクロロシラン、*t*-ブチルジクロロシラン、*t*-ブトキシトリメチルシラン、ビス(トリメチルシリル)メタン、1, 4-ビス(トリメチルシリル)ベンゼン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)エタン、1, 3-ビス(トリメチルシロキシ)1, 3-ジメチルジシロキサン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキササン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1, 9-ビス(トリエトキシシリル)ノナン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 3-ビス(トリクロロシリル)プロパン、ビス(トリクロロシリル)オクタン、1, 9-ビス(トリクロロシリル)ノナン、1, 2-ビス(トリクロロシリル)エタン、ビス(ペンタフルオロフェニル)ジメチルシラン、ビス(メチルジクロロシリル)ブタン、1, 4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(ジクロロメチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(クロロメチル)ジメチルシラン、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)オクタン、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)ヘキササン、ベンジルトリクロロシラン、ベンジロキシトリメチルシラン、ベンジルジメチルシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリス(トリメチルシリル)シラン、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシジクロロシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、トリス(トリメチルシロキシ)クロロシラン、トリス(トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)ジメチルシロキシクロロシラン、トリ-*n*-プロピルクロロシラン、トリ-*n*-プロピルシラン、トリス(2-クロロエトキシ)シラン、トリフェニルシラン、トリフェニルフルオロシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニルクロロシラン、トリオクチルシラン、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルパーフルオロ1ブタンスルフォネート、トリメチルクロロシラン、トリイソプロポキシシラン、トリイソプロピルクロロシラン、トリ-*n*-ヘキシルシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)メチルジクロロシラン、(3, 3, 3

ートリフルオロプロピル)ジメチルクロロシラン、トリフルオロメチルトリメチルシラン、トリフルオロメチルトリエチルシラン、トリエチルシラノール、トリメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を一種または二種以上用いることができる。

【0063】しかしながら、本発明においては、 $\text{SiO}_2$  ライクな膜を形成する目的から、特に分子内に炭素-珪素結合が少ないか、もしくは有さない有機珪素化合物が好適に用いられる。具体的には、テトラメトキシシラン(TMOS)、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン(TEOS)、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン等を挙げることができ、中でも分子内に炭素-珪素結合が存在しないテトラメトキシシラン(TMOS)およびテトラエトキシシラン(TEOS)を用いることが好ましい。

【0064】また、酸素原子を含むガスとしては、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}$ 、酸素、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等を挙げることができるが、中でも酸素ガスが好適に用いられる。

【0065】このように、原料ガスのうち有機珪素化合物ガスとして炭素-珪素結合を有さない有機化合物を用い、さらに上述したような開始時の基材の温度、原料ガスの流量比、さらにはプラズマ発生手段における投入電力を上述した範囲内とすることにより、よりガスバリア性の良好な積層体が得られるのは、有機珪素化合物ガスの分解性が高くなり、膜の中に酸素原子が取り込まれやすくなり結果として $\text{SiO}_2$  ライクな膜が形成されるためと考えられる。

#### 【0066】B. 積層体

次に本発明における積層体について説明する。本発明の積層体は、基材と、前記基材の片面または両面に形成された密着性向上層と、前記密着性向上層上に形成された酸化珪素膜からなるガスバリア層とを有し、前記密着性向上層は前記基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ前記基材上に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向させる配向基を少なくとも一つ有する自己組織化単分子膜形成物質を原料として用いて形成された自己組織化単分子膜における、前記配向基が除去された層であることを特徴とするものである。

【0067】本発明においては、基材上に、密着性向上層を設け、その密着性向上層上にガスバリア層を積層するという構成により、ガスバリア層と基材との密着性が向上することから、ガスバリア性の高い積層体とすることが可能である。また、密着性向上層が上記のような物質であることから、密着性向上層を均一かつ密なものとするのが可能となり、その密着性向上層上に積層したガスバリア層も均一かつ密な層とすることが可能となることから、積層体に高いガスバリア性を付与することが

可能となるのである。以下、これらについてそれぞれ説明する。また、本発明に使用される基材は、上記積層体の製造方法の自己組織化単分子膜形成工程において述べた基材と同様であるため、ここでの説明は省略する。

【0068】(密着性向上層)本発明における密着性向上層は、上記基材に自己組織化単分子膜を吸着させるための吸着基を少なくとも一つ有し、かつ上記基材上に自己組織化単分子膜を形成するように単分子で配向させる配向基を少なくとも一つ有する自己組織化単分子膜形成物質を原料として用いて形成された、自己組織化単分子膜における上記配向基が除去された層であることを特徴とするものである。

【0069】本発明の密着性向上層は、上記積層体の製造方法の自己組織化単分子膜形成工程において述べた自己組織化単分子膜形成物質を原料として形成された自己組織化単分子膜の配向基が除去された層であり、積層体の製造方法で述べたものと同様であることから、ここでの説明は省略する。

【0070】(ガスバリア層)本発明におけるガスバリア層は、上記密着性向上層上に形成された酸化珪素膜であり、その製造方法や原料等は、上記積層体の製造方法の酸化珪素膜形成工程において述べたものと同様であるので、ここでの製造方法や原料等の説明は省略する。

【0071】本発明における酸化珪素膜は、5~500nmの厚さの範囲内であることが好ましい。酸化珪素膜の厚さが5nm未満の場合は、酸化珪素膜が基材の全面を覆うことができないことがあり、ガスバリア性を向上させることができない可能性があるため好ましくない。一方、酸化珪素膜の厚さが500nmを超えると、クラックが入り易くなること、フィルムのカールが増大すること、さらに、量産し難く生産性が低下してコストが増大すること等の不具合が起こり易くなるため好ましくない。

【0072】また、本発明の積層体を包装材料等、フレキシブル性が要求される用途として用いる場合には、形成される酸化珪素膜の機械的特性や用途を勘案し、その厚さを5~30nmとすることがより好ましい。酸化珪素膜の厚さを5~30nmとすることによって、軟包装材料としてのフレキシブル性を持たせることができ、フィルムを曲げた際のクラックの発生を防ぐことができる。また、本発明の積層体が比較的薄さを要求されない用途、例えば、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途、に用いられる場合には、ガスバリア性が優先して要求されるので、前述の5~30nmの範囲よりも厚めにすることが好ましく、その厚さを30~200nmとすることが生産性等も考慮した場合により好ましい。

【0073】(積層体)本発明の積層体は、上記の基材上に上述した密着性向上層と、その密着性向上層上に上

述したガスバリア層とを有するものであれば、特に限定されるものではなく、透明であっても非透明であってもよい。

【0074】なお、本発明において、積層体は透明であることが好ましいが、各種の用途に供するために、基材やその他積層材料のうち、透明性が劣る層を任意に積層させることは自由であり、最終製品として求められる積層体の透明性およびその程度は、各種の用途によって異なる。例えば、本発明のガスバリア層を用いた積層体を包装材料として用いる場合には、内容物を光線から保護するために、有色インキ等で印刷して遮光性を出してもかまわない。その他帯電防止剤やフィラー等、積層体全体の透明性を悪くする要因がある添加物を練り込んだ層を積層したり、透明性がない金属箔等を積層したりすることができる。ただし、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途に用いられる場合には、積層体全体が透明であることが好ましい。

【0075】また本発明においては、積層体の酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。酸素透過率および水蒸気透過率を上記の範囲内とすることにより、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気を殆ど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途、例えば食品や医薬品等の包装材料や、電子デバイス等のパッケージ材料用に好ましく用いることができる。また、高度なバリア性から、ディスプレイ材料や、半導体材料の保護用積層体としても、好ましく用いることが可能となる。

【0076】ここで、本発明における酸素透過率は、酸素ガス透過率測定装置(MOCON社製、OX-TRAN 2/20)を用い、 $23^\circ\text{C}$ 、 $90\%\text{Rh}$ の条件で測定したものである。また、水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置(MOCON社製、PERMATRAN-W 3/31)を用い、 $37.8^\circ\text{C}$ 、 $100\%\text{Rh}$ の条件で測定したものである。

【0077】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0078】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

【0079】(熱CVD工程：自己組織化単分子膜成膜) UV洗浄した $12 \mu\text{m}$ -PET基材と、ガラス容器に入れたオクタデシルトリメトキシシラン約 $0.2 \text{ ml}$ を、テフロン(登録商標)容器内に設置し、 $100^\circ\text{C}$ のオーブン中に5時間放置し、熱CVDによる自己組織化

単分子膜(以下、SAMと略称する場合がある。)形成を行った。

【0080】SAM成膜後、水滴接触角および膜厚を測定したところ、水との接触角が約 $108^\circ$ であり、膜厚は $1.8 \text{ nm}$ であった。SAM成膜前の水滴接触角が $5^\circ$ 以下であったので、熱CVDにより、SAMが形成されていることがわかった。

【0081】なお、この水との接触角の測定方法は、協和界面化学社の接触角測定装置(型番CA-Z)を用い、被測定対象物の表面上に、純水を一滴(一定量)滴下させ、一定時間経過後、CCDカメラを用いて水滴形状を観察し、物理的に接触角を求める方法を用いた。

【0082】(プラズマ処理工程：SAM配向基の除去) SAMコーティングPET基材を、容量結合型高周波プラズマ装置の反応チャンバー(反応室)内に設置し、減圧手段により反応チャンバー内を $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下まで真空にした。次いで、反応チャンバーの内圧が $10 \text{ Pa}$ となるように酸素ガスを導入した。プラズマ生成、配向基除去には $13.56 \text{ MHz}$ の高周波を用いた。処理時間3分間、 $200 \text{ W}$ の電力でSAM配向基を除去した。

【0083】(プラズマCVD工程：酸化珪素膜の成膜) プラズマ処理工程に引き続き、SAMコーティングPET基材上に、酸化珪素膜を容量結合型高周波プラズマCVDにより成膜した。プラズマ処理工程の真空度を維持したまま、原料ガスを反応チャンバー内に導入した。原料ガスとしては、有機珪素化合物としてテトラメトキシシランを用い、酸素原子を含むガスとして酸素ガスをを用いた。テトラメトキシシラン分圧と酸素分圧比を $1:1$ とし、全圧が $10 \text{ Pa}$ となるように反応チャンバー内に導入した。プラズマ生成、原料分解には $13.56 \text{ MHz}$ の高周波を用いた。成膜時間10分間、 $200 \text{ W}$ の電力でシリカ膜を成膜した。成膜中、基材表面温度は $100^\circ\text{C}$ 以下であった。成膜後のシリカ膜厚は約 $200 \text{ nm}$ であった。

【0084】シリカ成膜後、XPSおよびFTIRにより膜特性を評価したところ、膜中から炭素原子は検出されなかった(XPS検出限界以下)。FTIRにより、膜中にはシロキサンネットワーク以外に、OH基に起因する結合が若干含まれることが確認された。

【0085】なお、XPSによる評価は、 $\text{Mg K}\alpha$ 使用、 $15 \text{ kV}$ 、 $20 \text{ mA}$ ( $300 \text{ W}$ )、 $\text{Ar}^+$ イオンスputterエッチング(深さ方向分析)という条件下で、XPS 220iXL(ESCALAB社製)を用いて実施された。

【0086】(酸素透過率および水蒸気透過率の測定) 酸素ガス透過率測定装置(MOCON社製、OX-TRAN 2/20)を用い、 $23^\circ\text{C}$ 、 $90\%\text{Rh}$ の条件で測定したところ、実施例のサンプルの酸素透過率は約 $0.4 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ であった。また、水蒸気透過



率測定装置(MOCON社製、PERMATRAN-W 3/31)を用い、37.8℃、10.0%Rhの条件で測定したところ、実施例のサンプルの水蒸気透過率は約0.4g/m<sup>2</sup>/dayであった。

【0087】

【発明の効果】本発明によれば、基材上にCVD法によって自己組織化単分子膜を形成することにより、基材表面に均一かつ密に自己組織化単分子膜を形成することが可能である。また、上記自己組織化単分子膜を形成して\*

\*いる配向基を除去する配向基除去工程により、上記自己組織化単分子膜の表面を酸化物とし、上記自己組織化単分子膜表面の酸化物上に酸化珪素膜形成工程を行うことにより、酸化珪素膜の密着性を向上させることが可能となる。また、均一かつ密に形成された上記自己組織化単分子膜上に上記酸化珪素膜が形成することにより、酸化珪素膜も均一かつ密に形成することが可能となり、ガスバリア性が向上した積層体を製造することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 高井 治  
愛知県名古屋市千種区鹿子殿十六丁目四番  
35号  
(72)発明者 杉村 博之  
愛知県名古屋市北区名城三丁目一番名城住  
宅9号棟609号  
(72)発明者 井上 泰志  
愛知県安城市里町七曲り十二番16

Fターム(参考) 4F100 AA20C AH06B AK42 AT00A  
EA011 EA05A EH66C EH662  
EJ01B EJ012 EJ59C EJ61  
GB15 GB41 JD02C JD03  
JD04 JK06 JM03B JM032  
4K030 AA06 AA09 BA35 BA44 BB13  
FA10 JA01 LA01 LA11